

특 2001-0100851

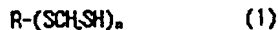
(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.
C06G 75/04(11) 공개번호 특2001-0100851
(43) 공개일자 2001년11월14일

(21) 출원번호	10-2001-0015915
(22) 출원일자	2001년03월27일
(30) 우선권주장	2000-86434 2000년03월27일 일본(JP) 2000-86436 2000년03월27일 일본(JP)
(71) 출원인	미즈미카가쿠 가부시키가이샤 사토 아키오 일본국 도오교오도 지요다구 가스미가세찌 3조오메 2반 5고
(72) 발명자	타나카마모루 일본국후쿠오카현 오무타시마사무타쵸30반찌미즈미카가쿠가부시키가이샤나미 쿠마시게 토시 일본국후쿠오카현 오무타시마사무타쵸30반찌미즈미카가쿠가부시키가이샤나미 고바야시 세이이치 일본국후쿠오카현 오무타시마사무타쵸30반찌미즈미카가쿠가부시키가이샤나미 카네무라 요시노부 일본국후쿠오카현 오무타시마사무타쵸30반찌미즈미카가쿠가부시키가이샤나미
(74) 대리인	신증훈, 임옥순

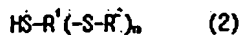
심사청구 : 있음(54) 티올티올, 종합성 조성물, 수지 및 렌즈, 그리고, 티올화합물의 제조방법

요약

본 발명에서는, 하기 일반식(1):



(식중, R은 방향족기를 제외한 유기잔기이고, n은 10이상의 정수임)로 표시되는, 분자내에 2개이상의 메르카프토기를 지닌 1종이상의 폴리티올화합물 및 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 분자내에 지닌 1종이상의 화합물을 함유해서 이루어진 고굴절률렌즈용 종합성 조성물; 상기 조성물을 중합시켜서 얻어진 수지; 상기 수지로 이루어진 광학소자 및 렌즈; 그리고, 하기 일반식(2):



(식중, m은 10이상의 정수이고; R'는 방향족 유기잔기, 지방족 유기잔기, 지환식 유기잔기 혹은 헤테로고리식 유기잔기, 또는 사슬중에 방향고리 혹은 환원자를 지닌 지방족 유기잔기, 지환식 유기잔기 혹은 헤테로고리식 유기잔기이고; R'는 보호기임)로 표시되는 화합물과, 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 지닌 화합물을 반응시킨 후, -S-R'를 -SH로 변환시키는 공정을 구비한 티올화합물의 제조방법이 제공된다.

도표도

도1

도2

도면의 간단한 설명

도 1 내지 도 4는, 각각 실시예 3에서 얻어진 화합물의 IR스펙트럼, 매스스펙트럼, 1H -NMR스펙트럼 및 ^{13}C -NMR스펙트럼의 차트

도 5 내지 도 8은, 각각 실시예 4에서 얻어진 화합물의 IR스펙트럼, 매스스펙트럼, 1H -NMR스펙트럼 및 ^{13}C -NMR스펙트럼의 차트

요약의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 플라스틱렌즈, 프리즘, 광파이버, 정보기록매체용 기관, 필터, 발광다이오드 등의 광학재료에 사용되는 수지, 해당 수지의 원료로서 사용되는 중합성 조성물 및 상기 중합성 조성물을 구성하는 높은 황합유율을 지닌 신규의 폴리티올화합물에 관한 것이다. 특히, 이들은, 고굴절률을 지니는 안경에 적합하게 사용될 수 있다. 또, 본 발명은 높은 황합유율을 지닌 티올의 신규의 제조방법에 관한 것이다. 상기 방법에 의해 제조된 티올화합물, 특히 폴리티올화합물, 에피솔피드화합물의 합성원료 또는 플라스틱렌즈, 프리즘, 광파이버, 정보기록매체용 기관, 필터, 발광다이오드 등의 광학재료에 사용되는 수지의 원료로서 사용된다. 특히, 고굴절률을 지니는 안경에 적합하게 사용된다.

플라스틱렌즈는, 무기렌즈에 비해서 경량이고 깨지기 어렵고, 염색이 가능하므로, 근년, 안경렌즈, 카메라렌즈 등의 광학소자의 분야에 급속히 보급되어 있다. 이러한 플라스틱렌즈는 고성능화, 예를 들면, 고굴절률화, 고압배수화, 저비중화 및 고내열성화가 요구되고 있다. 이제까지 각종 렌즈용 수지소재가 개발되어 실용화되고 있다. 그중에서도, 일본국 특개소 60-199016호 공보, 동 특개소 620267316호 공보 및 동 특개소 63-46213호 공보에 개시되어 있는, 본 출원인이 제안한 폴리티오우레탄수지로 이루어진 플라스틱렌즈가 널리 사용되고 있다.

또, 본 출원인은, 일본국 특개평 2-270859호 공보 및 동 특개평 7-252207호 공보에 개시된 바와 같이, 폴리티오우레탄에 사용되는 티올의 황합유율을 높임으로써 굴절률을 향상시키는 데 성공하였다.

그러나, 더욱 고굴절률화가 요구되므로, 에피솔피드수지가 제안되었다(일본국 특개평 9-110979호 공보, 동 특개평 9-71580호 공보, 동 특개평 9-255781호 공보 및 동 특개평 10-298287호 공보).

이들 방법에 의하면, 비교적 높은 압배수율 지니면서, 높은 굴절률을 실현하는 것이 가능하다. 그러나, 종래의 티올화합물을 사용한 폴리티오우레탄수지에서는, 어느 정도의 굴절률의 향상은 달성할 수 있으나, 사용되는 티올화합물의 종류에 따라서는 중요한 물성의 하나인 내열성이 저하된다고 하는 결점이 발생할 경우가 있었다. 한편, 에피솔피드수지에서는 폴리티오우레탄수지에 비해서, 내충격성이 열등한 것으로 판명되었다.

즉, 종래의 고굴절률을 지닌 수지에 있어서 굴절률, 내열성 및 내충격성의 밸런스를 개량시킬 필요가 있었다.

그래서, 폴리티오우레탄수지의 더욱 고굴절률화를 위해, 높은 황합유율의 티올화합물을 합성하도록, 각종 시도가 행해져 왔으나, 유용한 합성법이 아니므로 아직 목적에는 도달하지 못했다.

즉, 높은 황합유율의 티올화합물을 용이하게 제조하는 방법을 개발할 필요가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 굴절률, 내열성 및 내충격성간의 밸런스를 개량한 폴리티오우레탄수지로 이루어진 광학재료를 부여할 수 있는 폴리티올화합물을 제공하는 데 있다.

본 발명의 다른 목적은, 상기 특성간의 밸런스를 개량한 폴리티오우레탄수지를 부여할 수 있는 수지조성물을 제공하는 데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은, 상기 수지조성물로 이루어진, 상기 각 특성간의 밸런스를 개량한 폴리우레탄수지 및 이 수지로 이루어진 광학재료, 특히 플라스틱렌즈를 제공하는 데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은, 높은 황합유율을 지닌 티올화합물을 간편하게 제조하기 위한 신규의 제조방법을 제공하는 데 있다.

본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해, 예의 검토를 행한 결과, 신규의 폴리티올화합물 및 이 화합물을 함유하는 중합성 조성물을 개발하고, 해당 중합성 조성물로 제조한 수지에 의해 상기 과제를 일거에 해결하는 데 성공하였다.

즉, 본 발명은, 하기 일반식(1):

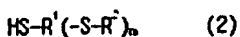


(식중, R은 방향족기를 제외한 유기잔기이고, n은 1이상의 정수임)로 표시되는, 분자내에 2개미상의 메르캅토기를 지닌 폴리티올화합물; 상기 1종이상의 폴리티올화합물과, 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 분자내에 지닌 1종이상의 화합물을 함유해서 이루어진 고굴절률렌즈용 중합성 조성물; 상기 조성물을 경화시켜 제조한 수지; 상기 수지로 이루어진 광학소재; 및 상기 광학소재로 이루어진 렌즈에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 고굴절률, 고내열성 및 고충격성간에 밸런스가 양호한 수지를 제공할 수 있다.

또, 본 발명자들은, 티올화합물의 신규의 제조루트를 발견하고, 그 결과, 비교적 용이하게 높은 황합유율을 지닌 티올화합물을 제조하는 데 성공하였다.

본 발명의 다른 형태에 있어서, 본 발명은, 하기 일반식(2):



(식중, n은 1이상의 정수이고; R'은 방향족 유기잔기, 지방족 유기잔기, 지환식 유기잔기 혹은 헤테로고리식 유기잔기, 또는 사슬중에 방향고리 혹은 활성자를 지닌 지방족 유기잔기, 지환식 유기잔기 혹은 헤테

로그리식 유기잔기이고; R'는 보호기임)로 표시되는 화합물과, 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 지닌 화합물을 반응시킨 후, -S-R'를 -SH로 변환시키는 공정을 구비한 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명에서 사용되는 일반식(1)로 표시되는 화합물은, 메르캅토메틸티오기를 지닌 것이 특징이며, 해당 식중, n이 1인 경우에는, 방향고리를 제외한 유기잔기를 표시하는 R이 메르캅토기를 적어도 1개 지니고, n이 2이상인 경우에는, 유기잔기 R은 메르캅토기를 지니고 있어도 되고 혹은 지니고 있지 않아도 된다. 그 결과, 이 화합물은, 분자내에 적어도 2개의 메르캅토기를 지닌다. 여기서, R은 방향고리를 제외한 유기잔기를 표시하고; 바람직하게는 직사육형상 혹은 분기형상의 지방족 유기잔기, 지환식 유기잔기 또는 헤테로고리식(복소환) 유기잔기를 표시한다. 직사육형상 혹은 분기형상의 지방족 유기잔기는, 사슬중메틸티오에틸 또는 폴리사슬중메틸티오에틸을 지니고 있어도 된다. 또, 지환식 유기잔기는, 고리탄소원자에 메르캅토메틸티오기가 부착되어 있는 것으로, 고리밖에 사슬중메틸티오에틸 또는 폴리사슬중메틸티오에틸을 지니고 있어도 된다. 헤테로고리식 유기잔기는, 치환가능한 원자에 메르캅토메틸티오기가 부착되어 있는 것으로, 고리중에 혹은 고리밖에 황함유사슬중메틸티오에틸 또는 폴리사슬중메틸티오에틸을 지니고 있어도 된다.

상기 일반식(1)로 표시되는 폴리티올화합물의 예로서는, 1,2,5-트리메르캅토-4-티아펜탄,

3,3-디메르캅토메틸-1,5-디메르캅토-2,4-디티아펜탄,

3-메르캅토메틸-1,5-디메르캅토-2,4-디티아펜탄,

3-메르캅토메틸티오-1,7-디메르캅토-2,6-디티아펜탄,

1,2,7-트리메르캅토-4,6-디티아펜탄,

3,6-디메르캅토메틸-1,9-디메르캅토-2,5,8-트리티아노난,

1,2,9-트리메르캅토-4,6,8-트리티아노난,

3,7-디메르캅토메틸-1,9-디메르캅토-2,5,8-트리티아노난,

4,6-디메르캅토메틸-1,9-디메르캅토-2,5,8-트리티아노난,

3-메르캅토메틸-1,6-디메르캅토-2,5-디티아헥산,

3-메르캅토메틸티오-1,5-디메르캅토-2-티아펜탄,

1,1,2,2-테트라키스(메르캅토메틸티오)에탄,

1,1,3,3-테트라키스(메르캅토메틸티오)프로판,

1,4,8,11-테트라메르캅토-2,6,10-트리티아운데칸,

1,4,9,12-테트라메르캅토-2,6,7,11-테트라티아도데칸,

2,3-디티아-1,4-부탄디올,

2,3,5,6-테트라티아-1,7-헵탄디올,

2,3,5,6,8,9-헥사티아-1,10-데칸디올 등을 들 수 있으나, 이들 화합물로 한정되는 것은 아니다.

이들 폴리티올화합물은 단독으로 혹은 2종이상 조합해서 사용해도 된다.

또, 필요에 따라서, 상기 일반식(1)로 표시되는 폴리티올화합물 이외의 폴리티올화합물을 병용해도 된다.

병용가능한 화합물의 예를 들면,

메탄디올, 에탄디올, 1,1-프로판디올, 1,2-프로판디올,

1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올, 1,2,3-프로판트리올, 1,1-시클로헥산디올,

1,2-시클로헥산디올, 2,2-디메틸프로판-1,3-디올,

3,4-디메톡시부탄-1,2-디올, 2-메틸시클로헥산-2,3-디올,

1,1-비스(메르캅토메틸)시클로헥산, 비스(2-메르캅토메틸)티오말레이트,

2,3-디메르캅토-1-프로판올(2-메르캅토아세테이트),

2,3-디메르캅토-1-프로판올(3-메르캅토프로피오네이트),

디에틸렌글리콜 비스(2-메르캅토아세테이트),

디에틸렌글리콜 비스(3-메르캅토프로피오네이트),

1,2-디메르캅토프로필메틸에테르, 2,3-디메르캅토프로필메틸에테르,

2,2-비스(메르캅토메틸)-1,3-프로판디올, 비스(2-메르캅토메틸)에테르,

에틸렌글리콜 비스(2-메르캅토아세테이트),

에틸렌글리콜 비스(3-메르캅토프로피오네이트),

트리메틸올프로판 비스(2-메르캅토아세테이트),
 트리메틸올프로판 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 펜타에리트리톨 테트라키스(2-메르캅토아세테이트),
 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트),
 테트라키스(메르캅토에틸)메탄 등의 지방족 폴리티올화합물;
 1,2-디메르캅토벤젠, 1,3-디메르캅토벤젠, 1,4-디메르캅토벤젠,
 1,2-비스(메르캅토에틸)벤젠, 1,3-비스(메르캅토에틸)벤젠,
 1,4-비스(메르캅토에틸)벤젠, 1,2-비스(메르캅토에틸)벤젠,
 1,3-비스(메르캅토에틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토에틸)벤젠,
 1,2,3-트리메르캅토벤젠, 1,2,4-트리메르캅토벤젠, 1,3,5-트리메르캅토벤젠,
 1,2,3-트리스(메르캅토에틸)벤젠, 1,2,4-트리스(메르캅토에틸)벤젠,
 1,3,5-트리스(메르캅토에틸)벤젠, 1,2,3-트리스(메르캅토에틸)벤젠,
 1,2,4-트리스(메르캅토에틸)벤젠, 1,3,5-트리스(메르캅토에틸)벤젠,
 2,5-톨루엔디티올, 3,4-톨루엔디티올, 1,3-디(p-메록시페닐)프로판-2,2-디티올, 1,3-디페닐프로판-2,2-디티올, 페닐메탄-1,1-디티올, 2,4-디(p-메르캅토페닐)펜탄 등의 방향족 폴리티올화합물;
 1,2-비스(메르캅토에틸티오)벤젠, 1,3-비스(메르캅토에틸티오)벤젠,
 1,4-비스(메르캅토에틸티오)벤젠, 1,2,3-트리스(메르캅토에틸티오)벤젠,
 1,2,4-트리스(메르캅토에틸티오)벤젠, 1,3,5-트리스(메르캅토에틸티오)벤젠,
 1,2,3-트리스(메르캅토에틸티오)벤젠, 1,2,4-트리스(메르캅토에틸티오)벤젠,
 1,3,5-트리스(메르캅토에틸티오)벤젠 등의 메르캅토기이외에 황원자를 함유하는 방향족 폴리티올화합물 및 이들의 핵알킬화도체;
 비스(메르캅토에틸)술폰드, 비스(메르캅토에틸)술폰드, 비스(메르캅토프로필)술폰드, 비스(2-메르캅토에틸티오)메탄, 비스(3-메르캅토프로필티오)메탄,
 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)메탄, 1,2-비스(3-메르캅토프로필티오)메탄,
 1,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판, 1,3-비스(3-메르캅토프로필티오)프로판,
 1,2,3-트리스(2-메르캅토에틸티오)프로판,
 1,2,3-트리스(3-메르캅토프로필티오)프로판,
 1,2-비스[(2-메르캅토에틸)티오]-3-메르캅토프로판,
 4,6-디메르캅토에틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸,
 4,7-디메르캅토에틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸,
 5,7-디메르캅토에틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸,
 테트라키스(2-메르캅토에틸티오에틸)메탄,
 테트라키스(3-메르캅토프로필티오에틸)메탄,
 비스(2,3-디메르캅토프로필)술폰드, 비스(1,3-디메르캅토프로필)술폰드,
 2,5-디메르캅토-1,4-디티안, 2,5-디메르캅토에틸-1,4-디티안,
 2,5-디메르캅토에틸-2,5-디에틸-1,4-디티안,
 비스(메르캅토에틸)디술폰드, 비스(메르캅토프로필)디술폰드 등의 술폰드류, 및 이들의 트리글리콜산 에스테르류 및 메르캅토프로피온산 에스테르류;
 하이드록시메틸술폰드 비스(2-메르캅토아세테이트),
 하이드록시메틸술폰드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시메틸술폰드 비스(2-메르캅토아세테이트),
 하이드록시메틸술폰드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시프로필술폰드 비스(2-메르캅토아세테이트),
 하이드록시프로필술폰드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시메틸디술폰드 비스(2-메르캅토아세테이트),
 하이드록시메틸디술폰드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),

하이드록시메틸디설파드 비스(2-메르캅토아세트레이트),
 하이드록시메틸디설파드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시프로필디설파드 비스(2-메르캅토아세트레이트),
 하이드록시프로필디설파드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 2-메르캅토메틸에테르 비스(2-메르캅토아세트레이트),
 2-메르캅토메틸에테르 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 1,4-디티안-2,5-디올 비스(2-메르캅토아세트레이트),
 1,4-디티안-2,5-디올 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 비스(2-메르캅토에틸) 티오디글리콜레이트,
 비스(2-메르캅토에틸) 티오디프로피오네이트,
 비스(2-메르캅토에틸) 4,4-티오디부티레이트,
 비스(2-메르캅토에틸) 디티오디글리콜레이트,
 비스(2-메르캅토에틸) 디티오디프로피오네이트,
 비스(2-메르캅토에틸) 4,4-디티오디부티레이트,
 비스(2,3-디메르캅토프로필) 티오디글리콜레이트,
 비스(2,3-디메르캅토프로필) 티오디프로피오네이트,
 비스(2,3-디메르캅토프로필) 디티오디글리콜레이트,
 비스(2,3-디메르캅토프로필) 디티오디프로피오네이트 등의 메르캅토기이외에 활성자를 함유하는 지방족
 폴리테르펜화합물;
 3,4-티오펜디올, 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸 등의 메르캅토기이외에 활성자를 함유하는 헤테로고
 리식 화합물;
 2-메르캅토에탄올, 3-메르캅토-1,2-프로판디올,
 글리세릴 디(메르캅토아세트레이트), 1-하이드록시-4-메르캅토시클로헥산,
 2,4-디메르캅토펜올, 2-메르캅토하이드로퀴논, 4-메르캅토펜올,
 3,4-디메르캅토-2-프로판올, 1,3-디메르캅토-2-프로판올,
 2,3-디메르캅토-1-프로판올, 1,2-디메르캅토-1,3-부탄디올,
 펜타에리트리톨 트리(3-메르캅토프로피오네이트),
 펜타에리트리톨 모노(3-메르캅토프로피오네이트),
 펜타에리트리톨 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 펜타에리트리톨 트리(티오글리콜레이트),
 디펜타에리트리톨 펜타키스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시메틸 트리(3-메르캅토메틸티오메틸)메탄,
 1-하이드록시메틸티오-3-메르캅토메틸티오벤젠 등의 메르캅토기이외에 수산기를 함유하는 화합물 등을 들
 수 있다. 이들 화합물은, 할로겐화(염화, 브롬화, 염소화 또는 브롬화)되어 있어도 된다.
 본 발명에 사용되는 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 지닌 화합물의 예로서는, 이소(티오)시아네이트,
 (티오)에폭시화합물, 분자내에 메르캅토기와 반응가능한 불포화기를 지닌 화합물 등을 들 수 있다.
 구체적으로는, 이소(티오)시아네이트란, 분자내에 1개이상의 이소(티오)시아네이트기를 지닌 화합물이며,
 예를 들면,
 헥사메틸렌 다이소시아네이트, 2,2-디메틸펜탄 다이소시아네이트,
 2,2,4-트리메틸헥산 다이소시아네이트, 부텐 다이소시아네이트,
 1,3-부타디엔-1,4-다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 다이소시아네이트,
 1,6,11-운데칸 트리미소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌 트리미소시아네이트,
 1,8-다이소시아나토-4-이소시아나토메틸옥탄,
 비스(이소시아나토에틸)카보네이트, 비스(이소시아나토에틸)에테르,
 리신 다이소시아나토메틸에스테르, 리신 트리미소시아네이트,
 크실릴렌 다이소시아네이트, 비스(이소시아나토에틸)벤젠,
 비스(이소시아나토프로필)벤젠.

$\alpha, \alpha', \alpha''$ -테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트,
 비스(이소시아나토페닐)벤젠, 비스(이소시아나토메틸)나프탈렌,
 비스(이소시아나토메틸페닐)에테르, 비스(이소시아나토메틸)프탈레이트,
 2,6-디(이소시아나토메틸)푸란 등의 지방족 폴리이소시아네이트;
 이소프로판 디이소시아네이트, 비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 시클로헥산 디이소시아네이트, 메틸시클로헥산 디이소시아네이트,
 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트),
 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실이소시아네이트),
 2,5-비스(이소시아나토메틸)비시폴로-[2.2.1]-헵탄,
 2,6-비스(이소시아나토메틸)비시폴로-[2.2.1]-헵탄,
 3,8-비스(이소시아나토메틸)트리시폴로데칸,
 3,9-비스(이소시아나토메틸)트리시폴로데칸,
 4,8-비스(이소시아나토메틸)트리시폴로데칸,
 4,9-비스(이소시아나토메틸)트리시폴로데칸 등의 지환식 폴리이소시아네이트류;
 1,2-디이소시아나토벤젠, 1,3-디이소시아나토벤젠,
 1,4-디이소시아나토벤젠, 2,4-디이소시아나토톨루엔,
 메틸페닐렌 디이소시아네이트, 이소프로필페닐렌 디이소시아네이트,
 디메틸페닐렌 디이소시아네이트, 디에틸페닐렌 디이소시아네이트,
 디이소프로필페닐렌 디이소시아네이트, 트리메틸벤젠 트리이소시아네이트,
 벤젠 트리이소시아네이트, 비페닐 디이소시아네이트,
 톨루이딘 디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌 비스(페닐이소시아네이트),
 4,4'-메틸렌 비스(2-메틸페닐이소시아네이트), 비벤질-4,4'-디이소시아네이트,
 비스(이소시아나토페닐)에틸렌 등의 방향족 폴리이소시아네이트류;
 비스(이소시아나토메틸)술폰, 비스(이소시아나토메틸)술폰,
 비스(이소시아나토프로필)술폰, 비스(이소시아나토헥실)술폰,
 비스(이소시아나토메틸)술폰, 비스(이소시아나토메틸)디술폰,
 비스(이소시아나토메틸)디술폰, 비스(이소시아나토프로필)디술폰,
 비스(이소시아나토메틸티오)에탄, 비스(이소시아나토메틸티오)에탄,
 비스(이소시아나토메틸티오)에탄, 비스(이소시아나토메틸티오)에탄,
 1,5-디이소시아나토-2-이소시아나토메틸-3-티아젠탄,
 1,2,3-트리스(이소시아나토메틸티오)프로판,
 1,2,3-트리스(이소시아나토메틸티오)프로판,
 3,5-디티아-1,2,6,7-헵탄 테트라이소시아네이트,
 2,6-디이소시아나토메틸-3,5-디티아-1,7-헵탄 디이소시아네이트,
 2,5-디이소시아나토메틸티오펜,
 4-이소시아나토메틸티오-2,6-디티아-1,8-옥탄 디이소시아네이트 등의 황 함유 지방족 폴리이소시아네이트류;
 2-이소시아나토페닐 4-이소시아나토페닐 술폰,
 비스(4-이소시아나토페닐)술폰, 비스(4-이소시아나토메틸페닐)술폰 등의 방향족 술폰 폴리이소시아네이트류;
 비스(4-이소시아나토페닐)디술폰,
 비스(2-메틸-5-이소시아나토페닐)디술폰,
 비스(3-메틸-5-이소시아나토페닐)디술폰,
 비스(3-메틸-6-이소시아나토페닐)디술폰,
 비스(4-메틸-5-이소시아나토페닐)디술폰,
 비스(3-메톡시-4-이소시아나토페닐)디술폰,

비스(4-에폭시-3-이소시아나토페닐)디술폰드 등의 방향족 디술폰드 폴리이소시아네이트류;
 2,5-디아소시아나토테트라하이드로티오펜,
 2,5-디아소시아나토메틸테트라하이드로티오펜,
 3,4-디아소시아나토메틸테트라하이드로티오펜,
 2,5-디아소시아나토-1,4-디티안, 2,5-디아소시아나토메틸-1,4-디티안,
 4,5-디아소시아나토-1,3-디티올란, 4,5-비스(이소시아나토메틸)-1,3-디티올란,
 4,5-디아소시아나토메틸-2-메틸-1,3-디티올란 등의 황 함유 지환식 폴리이소시아네이트류;
 1,2-디이소티오시아나토에탄, 1,6-디이소티오시아나토헥산 등의 지방족 폴리이소티오시아네이트류;
 시클로헥산디이소티오시아네이트 등의 지환식 폴리이소티오시아네이트류;
 1,2-디이소티오시아나토벤젠, 1,3-디이소티오시아나토벤젠,
 1,4-디이소티오시아나토벤젠, 2,4-디이소티오시아나토톨루엔,
 2,5-디이소티오시아나토- α -크실렌, 4,4'-디이소티오시아나토비페닐,
 4,4'-메틸렌 비스(페닐이소티오시아네이트),
 4,4'-메틸렌 비스(2-메틸페닐이소티오시아네이트),
 4,4'-메틸렌 비스(3-메틸페닐이소티오시아네이트),
 4,4'-이소프로필리덴 비스(페닐이소티오시아네이트),
 4,4'-디이소티오시아나토-벤조페논,
 4,4'-디이소티오시아나토-3,3'-디메틸벤조페논,
 비스(4-이소티오시아나토페닐)에테르 등의 방향족 폴리이소티오시아네이트류;
 1,3-벤젠디카르보닐 디이소티오시아네이트,
 1,4-벤젠디카르보닐 디이소티오시아네이트,
 (2,2-피리딘)-4,4-디카르보닐 디이소티오시아네이트 등의 카르보닐 폴리이소티오시아네이트류;
 티오비스(3-이소티오시아나토프로판), 티오비스(2-이소티오시아나토에탄), 디티오비스(2-이소티오시아나토에탄) 등의 황 함유 지방족 폴리이소티오시아네이트류;
 1-이소티오시아나토-4-(2-이소티오시아나토)-술폰]벤젠,
 티오비스(4-이소티오시아나토벤젠), 술폰비스(4-이소티오시아나토벤젠),
 디티오비스(4-이소티오시아나토벤젠) 등의 황 함유 방향족 폴리이소티오시아네이트류;
 2,5-디이소티오시아나토티오펜, 2,5-디이소티오시아나토-1,4-디티안 등의 황 함유 지환식 폴리이소티오시아네이트류;
 1-이소시아나토-6-이소티오시아나토헥산,
 1-이소시아나토-4-이소티오시아나토시클로헥산,
 1-이소시아나토-4-이소티오시아나토벤젠,
 4-메틸-3-이소시아나토-1-이소티오시아나토벤젠,
 2-이소시아나토-4,6-디이소티오시아나토-1,3,5-트리아진,
 4-이소시아나토페닐-4-이소티오시아나토페닐 술폰드,
 2-이소시아나토메틸-2-이소티오시아나토메틸 디술폰드 등의 이소시아네이트기와 이소티오시아네이트기를 지닌 화합물 등을 들 수 있다.

또, 본 발명에 있어서는, 상기 화합물의 할로겐화(즉, 염소화 또는 브롬화)물, 알킬화물, 알콕시화물, 질산화물, 다카말물과의 프레폴리머형의 변성물, 카르보디이미드변성물, 요소변성물, 뷰렛변성물, 다이머화물 혹은 트리머화물도 사용가능하다.

본 발명에 1개 이상의 (티오)에폭시기록 지닌 (티오)에폭시화합물의 예로서는,
 비스(2,3-에피티오프로필)디술폰드, 비스(2,3-에피티오프로필)술폰드,
 비스(2,3-에피티오프로필티오)에탄, 1,2-비스(2,3-에피티오프로필티오)에탄,
 1,2-비스(2,3-에피티오프로필티오)프로판,
 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)프로판,
 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2-메틸프로판,
 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오)부탄,

1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2-메틸부탄,
 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)부탄,
 1,5-비스(2,3-에피티오프로필티오)펜탄,
 1,5-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2-메틸펜탄,
 1,5-비스(2,3-에피티오프로필티오)-3-티아펜탄,
 1,6-비스(2,3-에피티오프로필티오)헥산,
 1,6-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2-메틸헥산,
 3,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-3,6-디티아옥탄,
 1,2,3-트리스(2,3-에피티오프로필티오)프로판,
 2,2-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)프로판,
 2,2-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-1-(2,3-에피티오프로필티오)부탄,
 1,5-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2-(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3-티아펜탄,
 1,5-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2,4-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3-티아펜탄,
 1-(2,3-에피티오프로필티오)-2,2-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-4-티아헥산,
 1,5,6-트리스(2,3-에피티오프로필티오)-4-(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3-티아헥산,
 1,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-4-(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄,
 1,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-4,5-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄,
 1,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-4,4-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄,
 1,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2,5-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄,
 1,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2,4,5-트리스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄,
 1,1,1-트리스{2-(2,3-에피티오프로필티오)메틸}티오메틸-2-(2,3-에피티오프로필티오)에탄,
 1,1,2,2-테트라키스{2-(2,3-에피티오프로필티오)메틸}티오메틸에탄,
 1,11-비스(2,3-에피티오프로필티오)-4,8-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6,9-트리티아운데칸,
 1,11-비스(2,3-에피티오프로필티오)-4,7-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6,9-트리티아운데칸,
 1,11-비스(2,3-에피티오프로필티오)-5,7-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6,9-트리티아운데칸 등의
 지환식의 지방족 2,3-에피티오프로필티오화합물;
 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)시클로헥산,
 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오)시클로헥산,
 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)시클로헥산,
 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)시클로헥산,
 2,5-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-1,4-디티안,
 2,5-비스{2-(2,3-에피티오프로필티오)메틸}티오메틸-1,4-디티안,
 2,5-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-2,5-디메틸-1,4-디티안 등의 지환식의 2,3-에피티오프로필티오화
 합물;
 1,2-비스(2,3-에피티오프로필티오)벤젠,
 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)벤젠, 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오)벤젠, 1,2-비스(2,3-에피티오
 프로필티오메틸)벤젠,
 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)벤젠,
 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)벤젠,
 비스[4-(2,3-에피티오프로필티오)페닐]에탄,
 2,2-비스[4-(2,3-에피티오프로필티오)페닐]프로판,
 비스[4-(2,3-에피티오프로필티오)페닐]술폰드,
 비스[4-(2,3-에피티오프로필티오)페닐]술폰,
 4,4'-비스(2,3-에피티오프로필티오)비페닐 등의 방향족 2,3-에피티오프로필티오화합물;
 3-메르캅토프로필렌술폰드, 4-메르캅토프로필렌술폰드 등의 메르캅토허유 에피티오화합물 등을 들 수 있다.
 메르캅토기와 반응가능한 불포화기를 1개이상 지닌 화합물의 예로서는,

벤질 (메타)아크릴레이트, 부톡시에틸 (메타)아크릴레이트,
부톡시메틸 (메타)아크릴레이트, 시클로헥실 (메타)아크릴레이트,
2-하이드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 글리시딜 (메타)아크릴레이트,
티오글리시딜 (메타)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메타)아크릴레이트,
페닐 (메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트,
디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트,
톨리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀-A 디(메타)아크릴레이트,
2,2-비스(4-(메타)아크릴로일옥시에톡시페닐)프로판,
2,2-비스(4-(메타)아크릴로일옥시에톡시에톡시페닐)프로판,
비스페놀-F 디(메타)아크릴레이트, 비스(4-(메타)아크릴로일옥시에톡시페닐)에탄, 1,1-비스(4-(메타)아크릴로일옥시에톡시페닐)에탄,
트리에틸렌프로판 트리(메타)아크릴레이트, 글리세롤 디(메타)아크릴레이트,
펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트,
펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴레이트류;
(메타)아크릴로일티오에탄, (메타)아크릴로일티오메틸벤젠,
1,2-비스[(메타)아크릴로일티오]에탄, 1,3-비스[(메타)아크릴로일티오]프로판,
1,4-비스[(메타)아크릴로일티오]부탄, 1,6-비스[(메타)아크릴로일티오]헥산,
비스[2-(메타)아크릴로일티오에틸]에테르,
비스[2-(메타)아크릴로일티오에틸]술폰드,
비스[2-(메타)아크릴로일티오에틸티오]에탄,
1,2-비스[2-(메타)아크릴로일티오에틸티오]-3-(메타)아크릴로일티오프로판,
티오글리시딜 티오(메타)아크릴레이트, 글리시딜 티오(메타)아크릴레이트,
1,2-비스[(메타)아크릴로일티오]벤젠, 1,3-비스[(메타)아크릴로일티오]벤젠,
1,4-비스[(메타)아크릴로일티오]벤젠, 1,2-비스[(메타)아크릴로일티오에틸]벤젠,
1,3-비스[(메타)아크릴로일티오에틸]벤젠,
1,4-비스[(메타)아크릴로일티오에틸]벤젠,
1,2-비스[2-(메타)아크릴로일티오에틸티오에틸]벤젠,
1,3-비스[2-(메타)아크릴로일티오에틸티오에틸]벤젠,
1,4-비스[2-(메타)아크릴로일티오에틸티오에틸]벤젠 등의 티오(메타)아크릴레이트류;
알릴글리시딜에테르, 디알릴프탈레이트, 디알릴테레프탈레이트, 디알릴아소프탈레이트,
디알릴카보네이트, 디에틸렌글리콜 비스알릴카보네이트, 디알릴술폰드, 디알릴디술폰드 등의 알릴화합물;
스티렌, 폴리프로스티렌, 메틸스티렌, 브로모스티렌, 디브로모스티렌, 디비닐벤젠, 3,9-디비닐스피로비(4-디옥산) 등의 비닐화합물; 및 디이소프로페닐벤젠 등을 들 수 있으나, 이들 화합물로 한정되는 것은 아니다.
이들 메르캡토기와 반응가능한 작용기를 지닌 화합물은, 작용기의 종류에 관계없이, 단독으로 혹은 2종이상 혼합해서 사용해도 된다.
본 발명의 중합성 조성물에는, 주로 얻어지는 수지의 굴절률 등의 광학특성; 내충격성, 비중 등의 여러 특성; 또는 중합성 조성물의 점도 등의 취급성을 조정하는 등의, 모노머거나 수지의 특성을 개량하기 위하여, 수지개질제료를 함유시켜도 된다.
본 발명의 중합성 조성물을 성형할 때에는, 목적에 따라서, 공지의 성형법에 있어서와 마찬가지로, 사출연장제, 가교제, 광안정제, 자외선흡수제, 산화방지제, 착색방지제, 불투명제(blueing agents), 오일가용성 염료, 충전제 등의 각종 불질을 첨가해도 된다.
또, 반응속도를 조정하기 위해서, 공지의 반응속도를 적절하게 첨가하는 것도 가능하다. 바람직하게 사용되는 촉매의 예로서는, 예를 들면, 우레탄화반응촉매, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 디올로라이드, 디메틸주석 디올로라이드 등의 주석화합물, 3급아민 등의 아민화합물을 사용가능하다. 이들은 단독으로 혹은 병용해서 사용해도 된다. 사용가능한 촉매로서는, (티오)에폭시화합물의 혼합물에 대해서는 아민류, 포스핀류, 루이스산류, 라디칼중합촉매, 양이온중합촉매 등을, 폴리엔화합물의 혼합물에 대해서는 라디칼중합촉매, 광중감제 등을 들 수 있다.
본 발명의 중합성 조성물의 중합에 의해 얻어지는 수지는, 용상, 주형중합에 의해 제조할 수 있다. 구

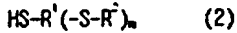
체적으로는, 사용하는 모노머에, 미리 촉매, 자외선흡수제, 내부이형제 등의 각종 첨가제를 혼합해서 혼합액을 제조해준다. 이 때, 모노머의 일부에 각종 첨가제를 첨가한 후, 이어서 나머지 모노머 및 첨가제를 첨가해도 된다. 이 혼합액을 필요에 따라서 적절한 방법에 의해 탈기를 행한 후, 압 또는 팽창조에 의해 중합시킨다. 특히, 렌즈제조시에는 2매의 유리판과 테이프 혹은 가스킷으로 이루어진 몰드에 상기 조성물을 주입한 후, 중합시킨다.

중합조건은, 사용되는 모노머의 종류, 촉매의 종류나 양, 몰드의 형상 등의 각종 요인에 따라 상당히 다르므로, 일반화시킬 수 없으나, 열중합은 약 -20℃ 내지 200℃의 온도에서 1 내지 100시간 행하면 된다. 한편, 광중합에 있어서는, 중합의 고압수는중기동, 할로겐램프, 크세논램프, 텅스텐램프, 형광등 또는 태양광 등의 광원으로부터의 광을 이용해서 행해도 된다.

이와 같이 해서 얻어진 본 발명의 수지는, 무색투명하고, 광학특성 및 기계적 특성이 우수하며, 안경렌즈, 카메라렌즈 등의 광학소자소재로서 적합하다.

또, 본 발명의 광학수지로 이루어진 렌즈는, 필요에 따라, 반사방지성의 형상; 경도, 내마모성 혹은 내약품성의 형상; 및 방운성 혹은 장식성의 개량을 행하기 위해, 표면연마, 대전방지처리, 하드코트처리, 무반사코트처리, 염색처리 등의 물리적 혹은 화학적 처리를 시행해도 된다.

또, 본 발명은, 하기 일반식(2):



(식중, n은 1이상의 정수이고; R¹은 방향족 유기잔기, 지방족 유기잔기, 지환식 유기잔기 혹은 헤테로고리식 유기잔기, 또는 사슬중에 방향고리 혹은 황원자를 지닌 지방족 유기잔기, 지환식 유기잔기 혹은 헤테로고리식 유기잔기이고; R²는 보호기임)로 표시되는 화합물과, 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 지닌 화합물을 반응시킨 후, -S-R²를 -SH로 변환시키는 공정을 구비한 것을 특징으로 하는 티오폐합물의 제조방법에 관한 것이다.

상기 일반식(2)에 있어서, 유기잔기 R¹로서는, 직사슬형상 또는 분기형상의 지방족 유기잔기, 지환식 유기잔기, 방향족 유기잔기 혹은 헤테로고리식 유기잔기; 사슬중에 술폰드결합 혹은 폴리술폰드결합의 형태로 황원자를 지니거나 방향고리를 지닌 직사슬형상 또는 분기형상의 지방족 유기잔기; 또는 술폰드결합 혹은 폴리술폰드결합의 형태로 황원자를 지니거나 방향고리를 지닌 지환식 유기잔기 등을 들 수 있다.

일반식(2)에 있어서, 보호기 R²의 예로서는, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티로일기, 이소부티로일기, 팔레로일기, 이소팔레로일기, 헥사노일기, 헵타노일기, 벤조일기, 페닐아세틸기 등의 카르보닐기; 에티카르바모일기, 프로필카르바모일기, 부틸카르바모일기, 헥실카르바모일기, 페닐카르바모일기, 벤질카르바모일기 등의 카르바모일기; 에틸티오기, 에틸티오기, 하이드록시에틸티오기, 프로필티오기, 부틸티오기, 페닐티오기, 벤질티오기 등의 술폰드기 등을 들 수 있으나, 이들 예시화합물로 한정되는 것은 아니다.

본 발명에서 사용되는 일반식(2)로 표시되는 화합물이란, 일반적인 폴리티오폐합물의 1개이상의 메르캅토기를 잔류시키면서, 다른 메르캅토기가 상기 보호기로 보호된 형태를 취하고 있는 화합물이다.

상기 일반적인 폴리티오폐합물의 예로서는,

메탄디올, 1,2-에탄디올, 1,1-프로판디올, 1,2-프로판디올,
1,3-프로판디올, 2,2-프로판디올, 1,6-헥산디올,
1,2,3-프로판트리올, 1,1-시클로헥산디올, 1,2-시클로헥산디올,
2,2-디메틸프로판-1,3-디올, 3,4-디메톡시부탄-2,3-디올,
2-메틸시클로헥산-2,3-디올, 1,1-비스(메르캅토메틸)시클로헥산,
비스(2-메르캅토에틸)티오말레이드,
2,3-디메르캅토-1-프로판올(2-메르캅토아세테이트),
2,3-디메르캅토-1-프로판올(3-메르캅토프로피오네이트),
디에틸렌글리콜 비스(2-메르캅토아세테이트),
디에틸렌글리콜 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
1,2-디메르캅토프로필에틸에테르, 2,3-디메르캅토프로필에틸에테르,
2,2-비스(메르캅토메틸)-1,3-프로판디올, 비스(2-메르캅토에틸)에테르,
에틸렌글리콜 비스(2-메르캅토아세테이트),
에틸렌글리콜 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
트리메틸올프로판 비스(2-메르캅토아세테이트),
트리메틸올프로판 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
펜타에리트리톨 테트라키스(2-메르캅토아세테이트),
펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토아세테이트),
테트라키스(메르캅토메틸)에탄 등의 지방족 폴리티올류;

1,2-벤젠디티올, 1,3-벤젠디티올, 1,4-벤젠디티올,
 1,2-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠,
 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2-비스(메르캅토메틸)벤젠,
 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠,
 1,2,3-트리메트캅토벤젠, 1,2,4-트리메트캅토벤젠,
 1,3,5-트리메트캅토벤젠, 1,2,3-트리스(메르캅토메틸)벤젠,
 1,2,4-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,3,5-트리스(메르캅토메틸)벤젠,
 1,2,3-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,4-트리스(메르캅토메틸)벤젠,
 1,3,5-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 2,5-톨루엔디티올, 3,4-톨루엔디티올,
 1,3-디(p-메톡시페닐)프로판-2,2-디티올, 1,3-디페닐프로판-2,2-디티올,
 페닐에탄-1,1-디티올, 2,4-디(p-메르캅토페닐)에탄 등의 방향족 폴리티올류;
 1,2-비스(메르캅토에틸티오)벤젠, 1,3-비스(메르캅토에틸티오)벤젠,
 1,4-비스(메르캅토에틸티오)벤젠, 1,2,3-트리스(메르캅토에틸티오)벤젠,
 1,2,4-트리스(메르캅토에틸티오)벤젠, 1,3,5-트리스(메르캅토에틸티오)벤젠,
 1,2,3-트리스(메르캅토에틸티오)벤젠, 1,2,4-트리스(메르캅토에틸티오)벤젠,
 1,3,5-트리스(메르캅토에틸티오)벤젠 등의 메르캅토기미외에 함유자를 함유하는 방향족 폴리티올류 및 그
 들의 핵합합화유도체;
 비스(메르캅토메틸)술피드, 비스(메르캅토메틸)술피드,
 비스(메르캅토프로필)술피드, 비스(메르캅토메틸티오)에탄,
 비스(2-메르캅토에틸티오)에탄, 비스(3-메르캅토프로필티오)에탄,
 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)에탄, 1,2-비스(3-메르캅토프로필)에탄,
 1,3-비스(3-메르캅토프로필티오)프로판, 1,2,3-트리스(2-메르캅토에틸티오)프로판,
 1,2,3-트리스(3-메르캅토프로필티오)프로판,
 1,2-비스[(2-메르캅토에틸)티오]-3-메르캅토프로판,
 4,8-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸,
 4,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸,
 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸,
 테트라키스(2-메르캅토에틸티오메틸)에탄,
 테트라키스(3-메르캅토프로필티오메틸)에탄,
 비스(2,3-디메르캅토프로필)술피드, 비스(1,3-디메르캅토프로필)술피드,
 2,5-디메르캅토-1,4-디티안, 2,5-디메르캅토메틸-1,4-디티안,
 2,5-디메르캅토메틸-2,5-디메틸-1,4-디티안,
 비스(메르캅토메틸)디술피드, 비스(메르캅토프로필)디술피드 등의 술피드류, 이들의 티오글리콜산 에스테
 르류 및 메르캅토프로피온산 에스테르류;
 하이드록시메틸술피드 비스(2-메르캅토아세테이트),
 하이드록시메틸술피드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시메틸술피드 비스(2-메르캅토아세테이트),
 하이드록시메틸술피드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시프로필술피드 비스(2-메르캅토아세테이트),
 하이드록시프로필술피드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시메틸디술피드 비스(2-메르캅토아세테이트),
 하이드록시메틸디술피드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시메틸디술피드 비스(2-메르캅토아세테이트),
 하이드록시메틸디술피드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시프로필디술피드 비스(2-메르캅토아세테이트),
 하이드록시프로필디술피드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),

2-메르캅토에틸에테르 비스(2-메르캅토아세테이트),
 2-메르캅토에틸에테르 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 1,4-디티안-2,5-디올 비스(2-메르캅토아세테이트),
 1,4-디티안-2,5-디올 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 비스(2-메르캅토에틸) 티오디글리콜레이트,
 비스(2-메르캅토에틸) 티오디프로피오네이트,
 비스(2-메르캅토에틸) 4,4-티오디부티레이트,
 비스(2-메르캅토에틸) 디티오디글리콜레이트,
 비스(2-메르캅토에틸) 디티오디프로피오네이트,
 비스(2-메르캅토에틸) 4,4-디티오디부티레이트,
 비스(2,3-디메르캅토프로필) 티오디글리콜레이트,
 비스(2,3-디메르캅토프로필) 티오디프로피오네이트,
 비스(2,3-디메르캅토프로필) 디티오디글리콜레이트,
 비스(2,3-디메르캅토프로필) 디티오디프로피오네이트 등의 메르캅토기이외에 황원자를 함유하는 지방족
 폴리티올화합물;
 3,4-티오펜디올, 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸 등의 메르캅토기이외에 황원자를 함유하는 헤테로고
 리식 화합물;
 2-메르캅토에탄올, 3-메르캅토-1,2-프로판디올,
 글리세린 디(메르캅토아세테이트), 1-하이드록시-4-메르캅토시클로헥산,
 2,4-디메르캅토펜올, 2-메르캅토하이드로퀴논,
 4-메르캅토펜올, 3,4-디메르캅토-2-프로판올,
 1,3-디메르캅토-2-프로판올, 2,3-디메르캅토-1-프로판올,
 1,2-디메르캅토-1,3-부탄디올, 펜타에리트리톨 트리스(3-메르캅토프로피오네이트),
 펜타에리트리톨 모노(3-메르캅토프로피오네이트),
 펜타에리트리톨 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 펜타에리트리톨 트리스(티오글리콜레이트),
 디펜타에리트리톨 펜타키스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시메틸 트리스(메르캅토에틸티오에틸)메탄,
 1-하이드록시메틸티오-3-메르캅토에틸티오벤젠 등의 메르캅토기이외에 수산기를 함유하는 화합물 등을 들
 수 있다. 이들의 할로겐화(예를 들면, 염소화 혹은 브롬화)된 화합물에 있어서, 1개의 메르캅토기를 남
 긴 채, 다른 메르캅토기가 보호기로 보호된 형태를 취해도 된다.
 바람직한 화합물로서는, 에탄디올, 에탄디올, 비스(메르캅토에틸)술폰드, 비스(메르캅토에틸)술폰드
 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 1개의 메르캅토기가 보호기로 보호된 에탄디올을 들 수 있다.
 본 발명에 사용되는 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 지닌 화합물의 예로서는, 알데하이드류,
 아세탈류, 케톤류, (티오)에폭시화합물, 메르캅토기와 반응가능한 불포화결합을 지닌 화합물, 이소(티
 오)시아네이트류, 티올류 등을 들 수 있다.
 알데하이드류, 아세탈류 및 케톤류의 예로서는, 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드,
 부틸알데하이드, 벤즈알데하이드, 글리옥살, 말론알데하이드, 2-티오펜알데하이드, 메틸벤즈알데하이드,
 프탈알데하이드 등의 알데하이드류 및 이들의 아세탈류; 아세톤, 아세트페논, 벤조페논, 메틸에틸케톤,
 시클로펜타논, 시클로헥산디온 등의 케톤류 등을 들 수 있다. 이러한 화합물은, 일반식(2)로 표시되는
 화합물의 보호되어 있지 않은 메르캅토기와, p-톨루엔술폰산, 메탄술폰산 등의 산촉매의 존재하에 반응시
 켜, 할수 혹은 할알콜화한 후 디티오아세탈화합물을 얻을 수 있다.
 (티오)에폭시화합물의 예로서는, 비스(2,3-에피티오프로필)디술폰드,
 비스(2,3-에피티오프로필)술폰드, 비스(2,3-에피티오프로필티오)메탄,
 1,2-비스(2,3-에피티오프로필티오)메탄, 1,2-비스(2,3-에피티오프로필티오)프로판,
 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)프로판,
 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2-메틸프로판,
 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오)부탄,
 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2-메틸부탄,

1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)부탄,
 1,5-비스(2,3-에피티오프로필티오)펜탄,
 1,5-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2-메틸펜탄,
 1,5-비스(2,3-에피티오프로필티오)-3-티아펜탄,
 1,6-비스(2,3-에피티오프로필티오)헥산,
 1,6-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2-메틸헥산,
 3,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-3,6-디티아옥탄,
 1,2,3-트리스(2,3-에피티오프로필티오)프로판,
 2,2-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)프로판,
 2,2-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-1-(2,3-에피티오프로필티오)부탄,
 1,5-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2-(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3-티아펜탄,
 1,5-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2,4-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3-티아펜탄,
 1-(2,3-에피티오프로필티오)-2,2-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-4-티아헥산,
 1,5,6-트리스(2,3-에피티오프로필티오)-4-(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄,
 1,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-4-(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄,
 1,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-4,5-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄,
 1,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-4,4-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄,
 1,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2,5-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄,
 1,8-비스(2,3-에피티오프로필티오)-2,4,5-트리스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6-디티아옥탄,
 1,1,1-트리스(2-(2,3-에피티오프로필티오)메틸)티오메틸)-2-(2,3-에피티오프로필티오)메탄,
 1,1,2,2-테트라키스(2-(2,3-에피티오프로필티오)메틸)티오메틸)메탄,
 1,11-비스(2,3-에피티오프로필티오)-4,8-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6,9-트리티아운데칸,
 1,11-비스(2,3-에피티오프로필티오)-4,7-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6,9-트리티아운데칸,
 1,11-비스(2,3-에피티오프로필티오)-5,7-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-3,6,9-트리티아운데칸 등의
 지환식의 지방족 2,3-에피티오프로필티오화합물;
 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)시클로헥산,
 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오)시클로헥산,
 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)시클로헥산,
 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)시클로헥산,
 2,5-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-1,4-디티안,
 2,5-비스(2-(2,3-에피티오프로필티오)메틸)티오메틸)-1,4-디티안,
 2,5-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)-2,5-디메틸-1,4-디티안 등의 지환식 2,3-에피티오프로필티오화합
 물;
 1,2-비스(2,3-에피티오프로필티오)벤젠,
 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오)벤젠,
 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오)벤젠,
 1,2-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)벤젠,
 1,3-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)벤젠,
 1,4-비스(2,3-에피티오프로필티오메틸)벤젠,
 비스[4-(2,3-에피티오프로필티오)페닐]메탄,
 2,2-비스[4-(2,3-에피티오프로필티오)페닐]프로판,
 비스[4-(2,3-에피티오프로필티오)페닐]술폰드,
 비스[4-(2,3-에피티오프로필티오)페닐]술폰,
 4,4'-비스(2,3-에피티오프로필티오)비페닐 등의 방향족 2,3-에피티오프로필티오화합물;
 3-메르캅토프로필렌술폰드, 4-메르캅토프텐술폰드 등의 메르캅토허유 에피티오화합물 등을 들 수 있다.
 이러한 (티오)에폭시화합물은, 3급아민의 존재하에 일반식(1)로 표시되는 화합물과 부가반응시킴으로써,

목적의 티올화합물의 전구체를 얻는 것이 가능하다.

메르캅토기와 반응가능한 불포화결합을 함유하는 화합물의 예로서는,

벤질 (메타)아크릴레이트, 부록시메틸 (메타)아크릴레이트,

부록시메틸 (메타)아크릴레이트, 시클로헥실 (메타)아크릴레이트,

2-하이드록시메틸 (메타)아크릴레이트, 글리시딜 (메타)아크릴레이트,

티오글리시딜 (메타)아크릴레이트, 페녹시메틸 (메타)아크릴레이트,

페닐(메타)아크릴레이트, 메틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트,

디메틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트,

테트라에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트,

폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트,

비스페놀-A 디(메타)아크릴레이트,

2,2-비스(4-(메타)아크릴로일옥시에톡시페닐)프로판,

2,2-비스(4-(메타)아크릴로일옥시에톡시에톡시페닐)프로판,

비스페놀-F 디(메타)아크릴레이트, 비스(4-(메타)아크릴로일옥시에톡시페닐)메탄,

1,1-비스(4-(메타)아크릴로일옥시에톡시에톡시페닐)메탄;

트리에틸렌프로판 트리(메타)아크릴레이트, 글리세롤 디(메타)아크릴레이트,

펜타에리트리올 트리(메타)아크릴레이트,

펜타에리트리올 테트라(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴레이트류;

(메타)아크릴로일티오에탄, (메타)아크릴로일티오메틸벤젠,

1,2-비스((메타)아크릴로일티오)에탄, 1,3-비스((메타)아크릴로일티오)프로판,

1,4-비스((메타)아크릴로일티오)부탄, 1,6-비스((메타)아크릴로일티오)헥산,

비스(2-(메타)아크릴로일티오에틸)에테르,

비스(2-(메타)아크릴로일티오에틸)술폰드,

비스(2-(메타)아크릴로일티오에틸티오)메탄,

1,2-비스(2-(메타)아크릴로일티오에틸티오)-3-(메타)아크릴로일티오프로판,

티오글리시딜 티오(메타)아크릴레이트,

글리시딜 티오(메타)아크릴레이트,

1,2-비스((메타)아크릴로일티오)벤젠, 1,3-비스((메타)아크릴로일티오)벤젠,

1,4-비스((메타)아크릴로일티오)벤젠, 1,2-비스((메타)아크릴로일티오메틸)벤젠,

1,3-비스((메타)아크릴로일티오메틸)벤젠,

1,4-비스((메타)아크릴로일티오메틸)벤젠,

1,2-비스(2-(메타)아크릴로일티오에틸티오메틸)벤젠,

1,3-비스(2-(메타)아크릴로일티오에틸티오메틸)벤젠,

1,4-비스(2-(메타)아크릴로일티오에틸티오메틸)벤젠 등의 티오(메타)아크릴레이트류;

알릴글리시딜에테르, 디알릴프탈레이트, 디알릴테레프탈레이트, 디알릴이소프탈레이트, 디알릴카보네이트, 디에틸렌글리콜 비스알릴카보네이트, 디알릴술폰드, 디알릴디술폰드 등의 알릴화합물;

스티렌, 폴리프로스티렌, 메틸스티렌, 브로모스티렌, 디브로모스티렌, 디비닐벤젠, 3,9-디비닐스피로비(9-디옥산) 등의 비닐화합물;

다이소프로필렌벤젠 등을 들 수 있다.

이들 불포화결합을 함유하는 화합물에 적당한 촉매의 존재하에 일반식(2)로 표시되는 화합물을 부가시킴으로써, 목적의 티올화합물의 전구체를 형성시키는 일이 가능하다.

이소(티오)시아네이트의 예로서는, 헥시메틸렌 다이소시아네이트,

2,2-디메틸펜탄 다이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥산 다이소시아네이트,

부탄 다이소시아네이트, 1,3-부타디엔-1,4-다이소시아네이트,

2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 다이소시아네이트, 1,6,11-운데칸 트리이소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌 트리이소시아네이트,

1,8-다이소시아나토-4-이소시아나토메틸옥탄,

비스(이소시아나토메틸) 카보네이트, 비스(이소시아나토메틸)에테르,
 리신 디이소시아나토메틸 에테르, 리신 트리이소시아네이트,
 크실릴렌 디이소시아네이트, 비스(이소시아나토메틸)벤젠,
 비스(이소시아나토프로필)벤젠,
 $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트,
 비스(이소시아나토부틸)벤젠, 비스(이소시아나토메틸)나프탈렌,
 비스(이소시아나토메틸페닐)에테르, 비스(이소시아나토메틸)프탈레이트,
 2,6-디(이소시아나토메틸)푸란 등의 지방족 폴리이소시아네이트류;
 이소포론 디이소시아네이트, 비스(이소시아나토메틸)시클로hex산,
 시클로hex산 디이소시아네이트, 메틸시클로hex산 디이소시아네이트,
 4,4'-메틸렌 비스(시클로hex실이소시아네이트),
 4,4'-메틸렌 비스(2-메틸시클로hex실이소시아네이트),
 2,5-비스(이소시아나토메틸)비시클로[2.2.1]-헵탄,
 2,6-비스(이소시아나토메틸)비시클로[2.2.1]-헵탄,
 3,8-비스(이소시아나토메틸)트리시클로데칸,
 3,9-비스(이소시아나토메틸)트리시클로데칸,
 4,8-비스(이소시아나토메틸)트리시클로데칸,
 4,9-비스(이소시아나토메틸)트리시클로데칸 등의 지방족 폴리이소시아네이트류;
 1,2-디이소시아나토벤젠, 1,3-디이소시아나토벤젠,
 1,4-디이소시아나토벤젠, 2,4-디이소시아나토틀루엔,
 메틸페닐렌 디이소시아네이트, 이소프로필페닐렌 디이소시아네이트,
 디메틸페닐렌 디이소시아네이트, 디메틸페닐렌 디이소시아네이트,
 디이소프로필페닐렌 디이소시아네이트, 트리메틸벤젠 트리이소시아네이트,
 벤젠 트리이소시아네이트, 비페닐 디이소시아네이트,
 톨루이딘 디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌 비스(페닐이소시아네이트),
 4,4'-메틸렌 비스(2-메틸페닐이소시아네이트), 비벤질-4,4'-디이소시아네이트,
 비스(이소시아나토페닐)에틸렌 등의 방향족 폴리이소시아네이트류;
 비스(이소시아나토메틸)술폰, 비스(이소시아나토메틸)술폰,
 비스(이소시아나토프로필)술폰, 비스(이소시아나토hex실)술폰,
 비스(이소시아나토메틸)술폰, 비스(이소시아나토메틸)디술폰,
 비스(이소시아나토메틸)디술폰, 비스(이소시아나토프로필)디술폰,
 비스(이소시아나토메틸티오)메탄, 비스(이소시아나토메틸티오)메탄,
 비스(이소시아나토메틸티오)메탄, 비스(이소시아나토메틸티오)메탄,
 1,5-디이소시아나토-2-이소시아나토메틸-3-티아펜탄,
 1,2,3-트리스(이소시아나토메틸티오)프로판,
 1,2,3-트리스(이소시아나토메틸티오)프로판,
 3,5-디티아-1,2,6,7-헵탄 테트라이소시아네이트,
 2,6-디이소시아나토메틸-3,5-디티아-1,7-헵탄 디이소시아네이트,
 2,5-디이소시아나토메틸티오펜,
 4-이소시아나토메틸티오-2,6-디티아-1,8-옥탄 디이소시아네이트 등의 황 함유 지방족 이소시아네이트류;
 2-이소시아나토페닐-4-이소시아나토페닐 술폰, 비스(4-이소시아나토페닐)술폰, 비스(4-이소시아나토
 메틸페닐)술폰 등의 방향족 술폰이소시아네이트류;
 비스(4-이소시아나토페닐)디술폰,
 비스(2-메틸-5-이소시아나토페닐)디술폰,
 비스(3-메틸-5-이소시아나토페닐)디술폰,

비스(3-메틸-6-이소시아나토펜)디술피드,
 비스(4-메틸-5-이소시아나토펜)디술피드,
 비스(3-메톡시-4-이소시아나토펜)디술피드,
 비스(4-메톡시-3-이소시아나토펜)디술피드 등의 방향족 디술피드이소시아네이트류;
 2,5-디이소시아나토-테트라하이드로티오펜,
 2,5-디이소시아나토메틸-테트라하이드로티오펜,
 3,4-디이소시아나토메틸테트라하이드로티오펜, 2,5-디이소시아나토-1,4-디티안, 2,5-디이소시아나토메틸-1,4-디티안, 4,5-디이소시아나토-1,3-디티올란,
 4,5-비스(이소시아나토메틸)-1,3-디티올란,
 4,5-디이소시아나토메틸-2-메틸-1,3-디티올란 등의 황 함유 지환식 화합물;
 1,2-디이소티오시아나토에탄, 1,6-디이소티오시아나토헥산 등의 지방족 이소티오시아네이트류;
 시클로헥산 디이소티오시아네이트 등의 지환식 이소티오시아네이트류;
 1,2-디이소티오시아나토벤젠, 1,3-디이소티오시아나토벤젠,
 1,4-디이소티오시아나토벤젠, 2,4-디이소티오시아나토톨루엔,
 2,5-디이소티오시아나토-*m*-크실렌, 4,4'-디이소티오시아나토비페닐,
 4,4'-메틸렌 비스(페닐이소티오시아네이트),
 4,4'-메틸렌 비스(2-메틸페닐이소티오시아네이트),
 4,4'-메틸렌 비스(3-메틸페닐이소티오시아네이트),
 4,4'-이소프로필리덴 비스(페닐이소티오시아네이트),
 4,4'-디이소티오시아나토벤조페논,
 4,4'-디이소티오시아나토-3,3'-디메틸벤조페논,
 비스(4-이소티오시아나토펜)에테르 등의 방향족 이소티오시아네이트류;
 1,3-벤젠디카르보닐 디이소티오시아네이트,
 1,4-벤젠디카르보닐 디이소티오시아네이트,
 (2,2-피리딘)-4,4-디카르보닐 디이소티오시아네이트 등의 카르보닐이소티오시아네이트류;
 티오비스(3-이소티오시아나토프로판), 티오비스(2-이소티오시아나토에탄), 디티오비스(2-이소티오시아나토에탄) 등의 황 함유 지방족 이소티오시아네이트류;
 1-이소티오시아나토-4-[(2-이소티오시아나토)술포닐]벤젠,
 티오비스(4-이소티오시아나토벤젠), 술포닐비스(4-이소티오시아나토벤젠),
 디티오비스(4-이소티오시아나토벤젠) 등의 황 함유 방향족 이소시아네이트류;
 2,5-디이소티오시아나토티오펜, 2,5-디이소티오시아나토-1,4-디티안 등의 황 함유 지환식 이소티오시아네이트류;
 1-이소시아나토-6-이소티오시아나토헥산,
 1-이소시아나토-4-이소티오시아나토시클로헥산,
 1-이소시아나토-4-이소티오시아나토벤젠,
 4-메틸-3-이소시아나토-1-이소티오시아나토벤젠,
 2-이소시아나토-4,6-디이소티오시아나토-1,3,5-트리아진,
 4-이소시아나토펜-4-이소티오시아나토펜 술폰,
 2-이소시아나토메틸-2-이소티오시아나토메틸 디술피드 등의 이소시아네이트를 지닌 화합물 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서는, 상기 화합물의 할로겐화(즉, 염소화 또는 브롬화)물, 알킬화물, 알콕시화물, 질산화물, 다가알콜과의 프레콜리머형의 변성물, 카르보디이미드변성물, 요소변성물, 뷰텐변성물, 다이머화물 혹은 트리머화물도 사용가능하다.

이러한 이소(티오)시아네이트는 일반적으로(2)로 표시되는 화합물과 디부틸주석, 디올로라이드, 디메틸주석, 디올로라이드, 디부틸주석 디라우레이트 등의 유기주석화합물이나 3급아민류 등의 통상의 우레탄화 촉매중에서 우레탄화반응시킴으로써, 목적의 티올화합물의 전구체를 얻는 것이 가능하다.

또, 메르캅토기와 반응가능한 티올화합물의 예로서는, 메탄티올, 에탄티올, 프로판티올, 부탄티올, 시클로헥산티올 등의 지방족 모노티올화합물;

메탄디티올, 1,2-메탄디티올, 1,1-프로판디티올, 1,2-프로판디티올,
 1,3-프로판디티올, 2,2-프로판디티올, 1,6-헥산디티올, 1,2,3-프로판트리티올, 1,1-시클로헥산디티올,
 1,2-시클로헥산디티올, 2,2-디메틸프로판-1,3-디티올,
 3,4-디메톡시부탄-1,2-디티올, 2-메틸시클로헥산-2,3-디티올,
 1,1-비스(메르캅토메틸)시클로헥산, 비스(2-메르캅토메틸)티오알레이트,
 2,3-디메르캅토-1-프로판올(2-메르캅토아세테이트),
 2,3-디메르캅토-1-프로판올(3-메르캅토프로피오네이트),
 디메틸렌글리콜 비스(2-메르캅토아세테이트),
 디메틸렌글리콜 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 1,2-디메르캅토프로필메틸에테르, 2,3-디메르캅토프로필메틸에테르,
 2,2-비스(메르캅토메틸)-1,3-프로판디티올, 비스(2-메르캅토메틸)에테르,
 에틸렌글리콜 비스(2-메르캅토아세테이트),
 에틸렌글리콜 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 트리에틸올프로판 비스(2-메르캅토아세테이트),
 트리에틸올프로판 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 펜타에리트리톨 테트라키스(2-메르캅토아세테이트),
 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토아세테이트),
 테트라키스(메르캅토메틸)메탄 등의 지방족 폴리티올화합물;
 벤젠티올, 톨루엔티올 등의 방향족 모노티올화합물;
 1,2-메르캅토벤젠, 1,3-디메르캅토벤젠, 1,4-디메르캅토벤젠,
 1,2-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠,
 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2-비스(메르캅토메틸)벤젠,
 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠,
 1,2,3-트리메르캅토벤젠, 1,2,4-트리메르캅토벤젠, 1,3,5-트리메르캅토벤젠, 1,2,3-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,4-트리스(메르캅토메틸)벤젠,
 1,3,5-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,3-트리스(메르캅토메틸)벤젠,
 1,2,4-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,3,5-트리스(메르캅토메틸)벤젠,
 2,5-톨루엔디티올, 3,4-톨루엔디티올, 1,3-디(p-메톡시페닐)프로판-2,2-디티올, 1,3-디페닐프로판-2,2-디티올, 페닐메탄-1,1-디티올,
 2,4-디(p-메르캅토페닐)펜탄 등의 방향족 폴리티올류;
 1,2-비스(메르캅토메틸티오)벤젠, 1,3-비스(메르캅토메틸티오)벤젠,
 1,4-비스(메르캅토메틸티오)벤젠, 1,2,3-트리스(메르캅토메틸티오)벤젠,
 1,2,4-트리스(메르캅토메틸티오)벤젠, 1,3,5-트리스(메르캅토메틸티오)벤젠,
 1,2,3-트리스(메르캅토메틸티오)벤젠, 1,2,4-트리스(메르캅토메틸티오)벤젠,
 1,3,5-트리스(메르캅토메틸티오)벤젠 등의 메르캅토기미외에 황원자를 함유하는 방향족 폴리티올화합물 및 그들의 핵알킬화유도체;
 비스(메르캅토메틸)술피드, 비스(메르캅토메틸)술피드,
 비스(메르캅토프로필)술피드, 비스(2-메르캅토메틸티오)메탄,
 비스(3-메르캅토프로필티오)메탄, 1,2-비스(2-메르캅토메틸티오)메탄,
 1,2-비스(3-메르캅토프로필티오)메탄, 1,3-비스(2-메르캅토메틸티오)프로판,
 1,3-비스(3-메르캅토프로필티오)프로판, 1,2,3-트리스(2-메르캅토메틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(3-메르캅토프로필티오)프로판,
 1,2-비스[(2-메르캅토메틸)티오]-3-메르캅토프로판,
 4,8-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸,
 4,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸,
 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디메르캅토트리티아운데칸,
 테트라키스(2-메르캅토메틸티오메틸)메탄,

테트라키스(3-메르캅토프로필티오메틸)메탄, 비스(2,3-메르캅토프로필)술폰드,
 비스(1,3-디메르캅토프로필)술폰드, 2,5-디메르캅토-1,4-디티안,
 2,5-디메르캅토메틸-1,4-디티안, 2,5-디메르캅토메틸-2,5-디메틸-1,4-디티안, 비스(메르캅토메틸)디술폰드, 비스(메르캅토프로필)디술폰드 등의 술폰드류, 및 이들의 티오글리콜산 에스테르류 및 메르캅토프로필온산 에스테르류;
 하이드록시메틸술폰드 비스(2-메르캅토아세테이트),
 하이드록시메틸술폰드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시메틸술폰드 비스(2-메르캅토아세테이트),
 하이드록시메틸술폰드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시프로필술폰드 비스(2-메르캅토아세테이트),
 하이드록시프로필술폰드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시메틸디술폰드 비스(2-메르캅토아세테이트),
 하이드록시메틸디술폰드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시메틸디술폰드 비스(2-메르캅토아세테이트),
 하이드록시메틸디술폰드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시프로필디술폰드 비스(2-메르캅토아세테이트),
 하이드록시프로필디술폰드 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 2-메르캅토메틸에테르 비스(2-메르캅토아세테이트),
 2-메르캅토메틸에테르 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 1,4-디티안-2,5-디올 비스(2-메르캅토아세테이트),
 1,4-디티안-2,5-디올 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 비스(2-메르캅토메틸) 티오디글리콜레이트,
 비스(2-메르캅토메틸) 티오디프로피오네이트,
 비스(2-메르캅토메틸) 4,4-티오디부티레이트,
 비스(2-메르캅토메틸) 디티오디글리콜레이트,
 비스(2-메르캅토메틸) 디티오디프로피오네이트,
 비스(2-메르캅토메틸) 4,4-디티오디부티레이트,
 비스(2,3-디메르캅토프로필) 티오디글리콜레이트,
 비스(2,3-디메르캅토프로필) 티오디프로피오네이트,
 비스(2,3-디메르캅토프로필) 디티오디글리콜레이트,
 비스(2,3-디메르캅토프로필) 디티오디프로피오네이트 등의 메르캅토기미외에 황원자를 함유하는 지방족 폴리테트라화합물;
 3,4-티오피디티올, 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸 등의 메르캅토기미외에 황원자를 함유하는 헤테로고리식 화합물;
 2-메르캅토에탄올, 3-메르캅토-1,2-프로판디올,
 글리세린 디(메르캅토아세테이트), 1-하이드록시-4-메르캅토시클로헥산,
 2,4-디메르캅토페놀, 2-메르캅토하이드로퀸, 4-메르캅토페놀,
 3,4-디메르캅토-2-프로판올, 1,3-디메르캅토-2-프로판올,
 2,3-디메르캅토-1-프로판올, 1,2-디메르캅토-1,3-부탄디올,
 펜타에리트리톨 트리(3-메르캅토프로피오네이트),
 펜타에리트리톨 모노(3-메르캅토프로피오네이트),
 펜타에리트리톨 비스(3-메르캅토프로피오네이트),
 펜타에리트리톨 트리(티오글리콜레이트),
 디펜타에리트리톨 펜타키스(3-메르캅토프로피오네이트),
 하이드록시메틸 트리(메르캅토메틸티오메틸)메탄,
 1-하이드록시메틸티오-3-메르캅토메틸티오벤젠 등의 메르캅토기미외에 수산기를 함유하는 화합물 등을 들 수 있으나, 이들 화합물로 한정되는 것은 아니다.

이들 티올화합물 혹은 일반식(2)로 표시되는 화합물은, 염소, 브롬, 과산화수소, 차아염소산나트륨 등의 산화제를 이용해서 디설파이드화시킴으로써 목적의 티올화합물의 전구체로 하는 것이 가능하다.

이와 같이 해서 얻어진 목적의 티올화합물의 전구체는, 보호기의 종류에 따라, 가수분해, 알칼리분해, 환원 등의 탈보호처리, 즉, -S-R'를 -SH로 변환시킴으로써 목적의 티올화합물로 변환시키는 것이 가능하다.

구체적으로는, -S-R'가 티오에스테르 혹은 티오우레탄인 경우에는 가수분해 혹은 알칼리분해에 의해; -S-R'가 디설파이드인 경우에는 환원에 의해 탈보호를 행하는 것이 가능하다. 본 발명에 의해 제조된 티올화합물은, 에피소이드화합물의 합성원료 및 플라스틱렌즈 등의 광학소자에 사용되는 수지의 원료로 된다. 특히, 이 화합물은, 고굴절률을 지닌 안경렌즈에 적합하게 사용되나, 그 경우, 이 화합물은 분자내에 2개 이상의 메르캅토기를 지닌 폴리티올화합물인 것이 바람직하다. 특히, 상기 일반식(1)로 표시되는 폴리티올화합물에 대해서도 본 발명의 방법을 적용해서 고수율로 제조하는 것이 가능하다.

이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

중합에 의해 제조된 수지의 물성은 이하의 방법으로 평가하였다.

(1) 굴절률(nd) 및 압배수(vd):

풀프리히(Pulfrich)굴절계를 이용해서 20℃에서 측정하였다.

(2) 내열성: TMA펜테트레이션법(하중: 50g, 핀포인트: 0.5mm ϕ , 승온율: 10℃)에 의해 Tg를 측정하였다.

(3) 내충격성: 미국 FDA규격에 의해, 중심두께 1.0mm의 렌즈에 127cm 높이로부터 16g의 강구를 낙하시키는 낙구시험을 행하여, 그 결과를 3등급으로 분류하였다: A: 변화가 없는 것, C: 강구가 관통한 것, B: 발형상의 균열이 발생한 것.

실시예 1

아세틸티오메틸티올(HS-CH₂-S-COCH₃)의 제조

교반날, 온도계, 환류용측기 및 드레인콕을 장비한 3ℓ플라스크에, 디브로모메탄 413g(2.38몰)을 넣고 40℃로 유지하였다. 이 혼합물에 티오아세트산 나트륨(1291.8g, 4.8몰)의 용액을 6시간에 걸쳐 적하한 후, 3시간 숙성시켰다. 이 혼합물에 물 1.2ℓ를 첨가하고, 클로로포름 1ℓ로 유기물을 수회에 나누어 추출하였다.

중합에 의해 클로로포름 및 저비점성분을 제거해서 비스(아세틸티오)메탄(CH₃-(S-COCH₃)₂)을 얻었다.

다음에, 교반날, 온도계, 환류용측기 및 드레인콕을 장비한 2ℓ플라스크에, 상기에서 얻어진 비스(아세틸티오)메탄 370g(순도 88%, 2몰), 메탄올 96.0g 및 p-톨루엔술폰산 7.6g(0.04몰)을 넣고, 이 혼합물을 60℃에서 8시간 반응시켰다. 적량의 물 및 클로로포름을 첨가해서 분액시키고, 클로로포름상을 물로 수회 수세하였다. 중합에 의해 클로로포름 및 저비점성분을 제거한 후, 잔류물을 감압(2.1kPa, 80℃)하에 증류시켜, 아세틸티오메틸티올 176.0g(1.4몰)을 얻었다.

FTIR-8300(시마즈사 제품)을 이용해서 얻어진 IR스펙트럼에 있어서, 2538.1cm⁻¹에 티올의 특유의 흡수 및 1689.5cm⁻¹에 카보닐의 특유의 흡수가 관찰되었다.

매스스펙트럼: m/z = 122(M⁺)

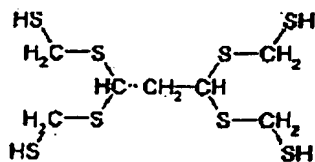
원소분석:

실험치: C: 29.5%; H: 4.8%; S: 52.3%

이론치: C: 29.5%; H: 5.0%; S: 52.5%

1,1,3,3-테트라키스(메르캅토메틸티오)프로판의 제조

교반날, 온도계, 증류관, 질소도입모세관 및 드레인콕을 장비한 2ℓ플라스크에, 1,1,3,3-테트라메톡시프로판 164.2g(1몰), 아세틸티오메틸티올 488.8g(4몰) 및 p-톨루엔술폰산 7.6g(0.04몰)을 넣고, 1kPa이하의 진공도로 유지하고, 또, 이 혼합물을 교반하면서 55 내지 60℃로 가열하였다. 메탄올의 증류가 정지할 때까지 5시간정도 가열을 지속하였다. 냉각후, 진공을 해제하고, 증류탑대신에 환류용측기를 부착한 후, 메탄올 400ml와 클로로포름 400ml를 첨가하였다. 이 혼합물을 60℃로 가열해서 알칼리분해를 행하여 목적으로 하는 이하의 화학식:



으로 표시되는 1,1,3,3-테트라키스(메르캅토메틸티오)프로판(이하, '화합물(A)'라 칭함)을 생성시켰다.

적량의 물 및 클로로포름을 첨가한 후, 분액해서 클로로포름층을 물로 수회 수세하였다. 중합에 의해 클로로포름 및 저비점성분을 제거한 후, 잔류물을 3mm테플론(Teflon[®])필터를 통해 여과시켜 화합물(A)

340.0g을 얻었다.

수율은 1,1,3,3-테트라메톡시프로판에 대해서 95.3%로 양호하였다.

FTIR-8300(시마즈사 제품)을 이용해서 얻어진 IR스펙트럼에 있어서, 2538.1cm⁻¹에 메르캅토의 특유의 흡수가 관찰되었다.

매스스펙트럼: m/z = 356(M⁺)

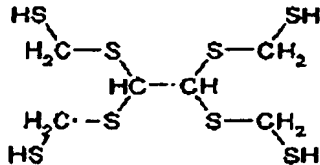
원소분석:

실험치: C: 23.5%; H: 4.6%; S: 71.9%

이론치: C: 23.6%; H: 4.5%; S: 71.9%

실시예 2: 1,1,2,2-테트라키스(메르캅토메틸티오)에탄의 제조

교반날, 온도계, 증류관, 질소도입모세관 및 드레인콧을 장비한 2ℓ 플라스크에, 1,1,2,2-테트라메톡시에탄 150.2g(1몰), 아세틸티오메틸티올 488.8g(4몰) 및 p-톨루엔술폰산 7.6g(0.04몰)을 넣고, 1kPa이하의 진공도로 유지하고, 또, 이 혼합물을 교반하면서 55℃ 내지 60℃로 가열하였다. 메탈륨의 종류가 정지할 때까지 5시간정도 가열을 지속하였다. 냉각후, 진공을 해제하고, 메탄올 400ml와 클로로포름 400ml를 첨가하였다. 이 혼합물을 60℃로 가열해서 알뜰분해를 행하여 목적으로 하는 이하의 화학식:



으로 표시되는 1,1,2,2-테트라키스(메르캅토메틸티오)에탄(이하, '화합물(B)'라 칭함)을 생성시켰다.

적량의 물 및 클로로포름을 첨가한 후, 분액해서 클로로포름층을 물로 수회 수세하였다. 증발에 의해 클로로포름 및 저비점성분을 제거한 후, 잔류물을 3μm테플론(Teflon®)필터를 통해 여과시켜 화합물(B) 321.1g을 얻었다.

수율은 1,1,2,2-테트라메톡시에탄에 대해서 93.7%로 양호하였다.

FTIR-8300(시마즈사 제품)을 이용해서 얻어진 IR스펙트럼에 있어서, 2522.7cm⁻¹에 메르캅토의 특유의 흡수가 관찰되었다.

매스스펙트럼: m/z = 342(M⁺)

원소분석:

실험치: C: 20.8%; H: 4.2%; S: 75.9%

이론치: C: 21.0%; H: 4.1%; S: 74.9%

실시예 3: 1,2,7-트리메르캅토-4,6-디티아헵탄의 제조

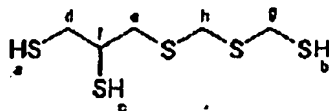
500ml 반응플라스크에, 비스(메르캅토메틸)술폰피드 200g(1.58몰) 및 트리에틸아민 16.2g(0.16몰)을 넣고, 0 내지 10℃에서 3-메르캅토프로판렌술폰피드 167.6g(1.58몰)을 1시간에 걸쳐 적하하였다. 적하종료후, 20℃ 내지 25℃에서 3시간 숙성시켰다. 반응물을 클로로포름 1000ml로 추출한 후에, 35%HCl수용액 60g(0.58몰)으로 세정후, 또, 물 300ml로 3회 세정하였다. 클로로포름용액을 감압농축해서, 목적물인 1,2,7-트리메르캅토-4,6-디티아헵탄(이하, '화합물(C)'라 칭함) 365.0g(1.57몰)을 얻었다.

얻어진 생성물은 이하의 방법에 의해 소량의 화합물(C)인 것으로 확인되었다.

-IR스펙트럼(도 1)

-매스스펙트럼(도 2)

-¹H-NMR(도 3, 또, 각 수소의 귀속은 이하와 같음)



-¹³C-NMR(도 4)

실시예 4: 1,2,9-트리메르캅토-4,6,8-트리티아노난의 제조

500ml 반응플라스크에, 1,5-디메르캅토-2,4-디티아헵탄 200g(1.16몰) 및 트리에틸아민 12.1g(0.12몰)을 넣고, 0 내지 10℃에서 3-메르캅토프로판렌술폰피드 123.2g(1.16몰)을 1시간에 걸쳐 적하하였다. 적하중

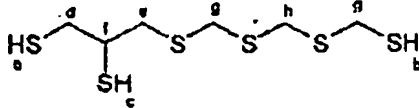
료후, 20 내지 25℃에서 3시간 숙성시켰다. 반응물을 톨로포름 1000ml로 추출한 후에, 35% HCl 수용액 60g(0.58몰)으로 세정후, 또, 톨 300ml로 3회 세정하였다. 톨로포름용액을 감압농축해서, 목적물인 1,2,9-트리메르캅토-4,6,8-트리티아노난(이하, '화합물(D)'라 칭함) 306.5g(1.10몰)을 얻었다.

얻어진 생성물은 이하의 방법에 의해 소량의 화합물(D)인 것으로 확인되었다.

-IR스펙트럼(도 5)

-매스스펙트럼(도 6)

-¹H-NMR(도 7, 또, 각 수소의 컷속은 이하와 같음)



-¹³C-NMR(도 8)

실시예 5

비스(이소시아나토메틸)술피드(이하, '화합물(E)'라 칭함) 44.7g에, 촉매로서 디부틸주석 디클로라이드(이하, '화합물(F)'라 칭함) 30mg, 내부이형제로서 '젤렉(Zeltec) UN'(상품명, 스테판사 제품, 산성 인산 알킬에스테르; 이하, '화합물(G)'라 칭함) 150mg 및 자외선흡수제로서 '바이오소브(VIOSORB®)' 583'(삼중영, 코도야쿠인사 제품; 이하, '화합물(H)'라 칭함) 50mg를 첨가해서 혼합용액을 얻었다. 이 용액에 화합물(A) 55.3g을 첨가하고, 충분히 혼합해서 모노머혼합물을 얻었다. 이 모노머혼합물을, 0.6kPa에서 1시간 탈기한 후, 그 일부를 렌즈틀드에 주입해서, 40℃에서 130℃까지 서서히 가열하고, 20시간에 걸쳐 경화시켰다. 냉각후, 유리틀드를 이형시켜 렌즈를 꺼냈다. 얻어진 렌즈는 무색투명하였고, 암실에서 슬라이드프로젝터에 의해 광을 투과시켜도 렌즈는 탁하게 되지 않았다. 광학물성(굴절률(nd): 1.705, 압배수(vd): 32)은 양호하였고, 내열성(Tg점: 107.8℃)도 양호하였다. 그 내충격성은 'A'등급이었다.

실시예 6

n-크실릴렌디이소시아네이트(이하, '화합물(I)'라 칭함) 51.4g에, 촉매로서 화합물(F) 30mg, 내부이형제로서 화합물(G) 150mg 및 자외선흡수제로서 화합물(H) 50mg를 첨가해서 혼합용액을 얻었다. 이 용액에 화합물(B) 48.6g을 첨가하고, 충분히 혼합해서 모노머혼합물을 얻었다. 이 모노머혼합물을, 0.6kPa에서 1시간 탈기한 후, 그 일부를 렌즈틀드에 주입해서, 40℃에서 130℃까지 서서히 가열하고, 20시간에 걸쳐 경화시켰다. 냉각후, 유리틀드를 이형시켜 렌즈를 꺼냈다. 얻어진 렌즈는 무색투명하였고, 암실에서 슬라이드프로젝터에 의해 광을 투과시켜도 렌즈는 탁하게 되지 않았다. 광학물성(굴절률(nd): 1.683, 압배수(vd): 30)은 양호하였고, 내열성(Tg점: 113.2℃)도 양호하였다. 그 내충격성은 'A'등급이었다.

실시예 7

화합물(E) 45.7g에, 촉매로서 화합물(F) 30mg, 내부이형제로서 화합물(G) 150mg 및 자외선흡수제로서 화합물(H) 50mg를 첨가해서 혼합용액을 얻었다. 이 용액에 화합물(B) 54.3g을 첨가하고, 충분히 혼합해서 모노머혼합물을 얻었다. 이 모노머혼합물을, 0.6kPa에서 1시간 탈기한 후, 그 일부를 렌즈틀드에 주입해서, 40℃에서 130℃까지 서서히 가열하고, 20시간에 걸쳐 경화시켰다. 냉각후, 유리틀드를 이형시켜 렌즈를 꺼냈다. 얻어진 렌즈는 무색투명하였고, 암실에서 슬라이드프로젝터에 의해 광을 투과시켜도 렌즈는 탁하게 되지 않았다. 광학물성(굴절률(nd): 1.721, 압배수(vd): 32)은 양호하였고, 내열성(Tg점: 108.5℃)도 양호하였다. 그 내충격성은 'A'등급이었다.

실시예 8

화합물(I) 52.4g에, 촉매로서 화합물(F) 30mg, 내부이형제로서 화합물(G) 150mg 및 자외선흡수제로서 화합물(H) 50mg를 첨가해서 혼합용액을 얻었다. 이 용액에 화합물(B) 47.6g을 첨가하고, 충분히 혼합해서 모노머혼합물을 얻었다. 이 모노머혼합물을, 0.6kPa에서 1시간 탈기한 후, 그 일부를 렌즈틀드에 주입해서, 40℃에서 130℃까지 서서히 가열하고, 20시간에 걸쳐 경화시켰다. 냉각후, 유리틀드를 이형시켜 렌즈를 꺼냈다. 얻어진 렌즈는 무색투명하였고, 암실에서 슬라이드프로젝터에 의해 광을 투과시켜도 렌즈는 탁하게 되지 않았다. 광학물성(굴절률(nd): 1.699, 압배수(vd): 30)은 양호하였고, 내열성(Tg점: 115.2℃)도 양호하였다. 그 내충격성은 'A'등급이었다.

실시예 9

화합물(C) 20.5g(0.088몰), 화합물(I) 24.9g(0.132몰), 경화촉매로서 화합물(F) 9.1mg, 자외선흡수제로서 2-(2-하이드록시-5-t-옥틸페닐)벤조트리아졸(이하, '화합물(J)'라 칭함) 22.7mg(500ppm) 및 내부이형제로서 디(1-(1-(1-n-부록시-2-프로폭시)-2-프로폭시)-2-프로필)인산(이하, '화합물(K)'라 칭함) 68mg(1500ppm)의 혼합물을 균일하게 혼합용해시키면서 감압하에 탈기한 후, 유리틀드와 가스킷으로 이루어진 몰드에 주입하였다.

이 혼합물을 40℃에서 130℃까지 서서히 가열해서 반응시키고, 20시간에 걸쳐 경화시켰다. 종합후, 틀드를 서서히 냉각시키고, 종합체를 톨로부터 꺼냈다.

이와 같이 해서 얻어진 우레탄렌즈는, 투명하였고, 굴절률 1.681, 압배수 32, 내열성 91℃였고, 내충격성은 'A'등급이었다.

실시예 10

화합물(D) 24.5mg(0.088몰), 화합물(I) 24.9mg(0.132몰), 화합물(F) 9.9mg(200ppm), 화합물(J) 24.7mg(500ppm) 및 화합물(K) 74.1mg(1500ppm)을 사용한 이외에는, 실시예 9와 마찬가지로 해서 중합체를 얻었다.

이와 같이 해서 얻어진 우레탄렌즈는, 투명하였고, 굴절률 1.685, 압배수 32, 내열성 83℃였고, 내충격성은 'A'등급이었다.

실시예 11

화합물(C) 20.5g(0.088몰), 화합물(E) 19.0g(0.132몰), 경화촉매로서 화합물(F) 7.9mg(200ppm), 자외선광수제로서 화합물(J) 20.0mg(500ppm) 및 내부이형제로서 화합물(K) 59.3mg(1500ppm)의 혼합물을 균일하게 혼합용해시키면서 감압하에 탈기한 후, 유리볼드와 가스킷으로 이루어진 몰드에 주입하였다.

이 혼합물을 40℃에서 130℃까지 서서히 가열하여 반응시키고, 20시간에 걸쳐 경화시켰다. 중합후, 몰드를 서서히 냉각시키고, 중합체를 몰드로부터 꺼냈다.

이와 같이 해서 얻어진 우레탄렌즈는, 투명하였고, 굴절률 1.700, 압배수 32, 내열성 87℃였고, 내충격성은 'A'등급이었다.

실시예 12

화합물(D) 24.5g(0.088몰), 화합물(E) 19.0mg(0.132몰), 화합물(F) 8.7mg(200ppm), 화합물(J) 21.8mg(500ppm) 및 화합물(K) 65.3mg(1500ppm)을 사용한 이외에는, 실시예 11과 마찬가지로 해서 중합체를 얻었다.

이와 같이 해서 얻어진 우레탄렌즈는, 투명하였고, 굴절률 1.706, 압배수 31, 내열성 82℃였고, 내충격성은 'A'등급이었다.

비교예 1

화합물(E) 44.0g에, 촉매로서 화합물(F) 15mg, 내부이형제로서 화합물(B) 150mg 및 자외선광수제로서 화합물(H) 50mg을 첨가해서 혼합용액을 얻었다. 이 용액에, 4,8-디메르캅토메틸-1,11-디에르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,7-디메르캅토메틸-1,11-디에르캅토-3,6,9-트리티아운데칸 및 5,7-디메르캅토메틸-1,11-디에르캅토-3,6,9-트리티아운데칸의 혼합물(이하, '혼합물(L)'이라 칭함) 56.0g을 첨가하고, 충분히 혼합해서 모노머혼합물을 얻었다. 이 모노머혼합물을, 0.6kPa에서 1시간 탈기한 후, 그 일부를 렌즈몰드에 주입해서, 40℃에서 130℃까지 서서히 가열하고, 20시간에 걸쳐 경화시켰다. 냉각후, 유리볼드를 이형시켜 렌즈를 꺼냈다. 얻어진 렌즈는 무색투명하였고, 암실에서 슬라이드프로젝터에 의해 광을 투과시켜도 렌즈는 탁하게 되지 않았다. 굴절률(nd) 1.680, 압배수(vd) 34, 내열성(Tg) 92.5℃였고, 내충격성은 'A'등급이었다.

실시예 5와 비교하면, 이 렌즈는, 내충격성은 견줄만하였으나, 광학특성 및 내열성은 열등하였다.

비교예 2

{1,2-비스[(2-메르캅토에틸)티오]-3-메르캅토프로판}(이하, '화합물(M)'이라 칭함) 22.9g(0.088몰), 화합물(I) 24.9g(0.132몰), 경화촉매로서 화합물(F) 9.6mg(200ppm), 자외선광수제로서 화합물(J) 24.0mg(500ppm) 및 내부이형제로서 화합물(K) 72.0mg(1500ppm)의 혼합물을 균일하게 혼합용해시키면서 감압하에 탈기한 후, 유리볼드와 가스킷으로 이루어진 몰드에 주입하였다.

이 혼합물을 40℃에서 130℃까지 서서히 가열하여 반응시키고, 20시간에 걸쳐 경화시켰다. 중합후, 몰드를 서서히 냉각시키고, 중합체를 몰드로부터 꺼냈다.

이와 같이 해서 얻어진 우레탄렌즈는, 투명하였고, 굴절률 1.665, 압배수 32, 내열성 85℃였고, 내충격성은 'A'등급이었다. 실시예 5 내지 12와 비교하면, 이 렌즈는 굴절률이 낮았다.

비교예 3

비스(2,3-에피티오프로필)설피드 100.0g에, N,N-디메틸시플로헥실아민 0.2g을 첨가하고, 그 혼합물을 잘 혼합하였다. 이 혼합물을 0.6kPa에서 0.5시간 탈기한 후, 렌즈몰드에 주입해서, 30℃에서 120℃까지 서서히 가열하고, 24시간에 걸쳐 경화시켰다. 냉각후, 유리볼드를 이형시켜 렌즈를 꺼냈다. 얻어진 렌즈는 무색투명하였고, 암실에서 슬라이드프로젝터에 의해 광을 투과시켜도 렌즈는 탁하게 되지 않았다. 그 광학특성은, 굴절률(nd) 1.701, 압배수(vd) 36이었고, 내열성(Tg)은 82.0℃, 내충격성은 'C'등급이었다.

이 렌즈는 실시예에 대해서 내충격성이 열등하였다.

실시예 5 내지 12 및 비교예 1 내지 3의 결과를 표 1에 표시하였다.

[표 1]

	폴리티올	폴리아소시아네이트	굴절률	압배수	내열성(℃)	내충격성
실시예 5	(A)	(E)	1.705	32	107.8	A
실시예 6	(A)	(I)	1.683	30	113.2	A
실시예 7	(B)	(E)	1.721	32	108.5	A
실시예 8	(B)	(I)	1.699	30	115.2	A
실시예 9	(C)	(I)	1.681	32	91.0	A

실시에 10	(D)	(E)	1.685	32	83.0	A
실시에 11	(C)	(I)	1.700	32	87.0	A
실시에 12	(D)	(E)	1.706	31	82.0	A
비교예 1	(L)	(D)	1.680	34	92.5	A
비교예 2	(K)	(H)	1.665	32	85.0	A
비교예 3	-	-	1.701	36	82.0	C

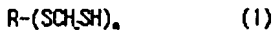
발명의 효과

이상, 본 발명에 의하면, 고굴절률, 고내열성 및 고출력성간에 밸런스가 양호한 수지, 보다 구체적으로는, 광학재료에 사용되는 수지, 해당 수지의 원료로서 사용되는 중합성 조성물 및 상기 중합성 조성물을 구성하는 높은 활성유체를 지닌 신규의 폴리테트라플루오렌 중합성 조성물을 제공하는 것이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식(1):



(식중, R은 방향족기를 제외한 유기잔기이고, n은 10이상의 정수임)로 표시되는, 분자내에 2개이상의 메르캅토기를 지닌 1종이상의 폴리테트라플루오렌 및 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 분자내에 지닌 1종이상의 화합물을 함유해서 이루어진 것을 특징으로 하는 고굴절률렌즈용 중합성 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 일반식(1)중의 R이, 지방족기, 지환족기, 헤테로고리기, 또는, 사슬중에 황원자를 함유하는 지방족기, 지환족기 및 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 유기잔기인 것을 특징으로 하는 고굴절률렌즈용 중합성 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 일반식(1)중의 R이, 직사슬형상의 지방족 유기잔기인 것을 특징으로 하는 고굴절률렌즈용 중합성 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 일반식(1)중의 R이, 술폰드결합 또는 폴리술폰드결합을 지닌 직사슬형상의 지방족 유기잔기인 것을 특징으로 하는 고굴절률렌즈용 중합성 조성물.

청구항 5

제 2항에 있어서, 상기 일반식(1)중의 R이, 분기형 지방족 유기잔기인 것을 특징으로 하는 고굴절률렌즈용 중합성 조성물.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 일반식(1)중의 R이, 술폰드결합 또는 폴리술폰드결합을 지닌 직사슬형상의 지방족 유기잔기인 것을 특징으로 하는 고굴절률렌즈용 중합성 조성물.

청구항 7

제 2항에 있어서, 상기 일반식(1)중의 R이, 고리식 유기잔기인 것을 특징으로 하는 고굴절률렌즈용 중합성 조성물.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 일반식(1)중의 R이, 술폰드결합 또는 폴리술폰드결합을 지닌 고리식 유기잔기인 것을 특징으로 하는 고굴절률렌즈용 중합성 조성물.

청구항 9

제 2항에 있어서, 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물이, 디티오아세탈글리콜 1개이상 지닌 폴리테트라플루오렌인 것을 특징으로 하는 고굴절률렌즈용 중합성 조성물.

청구항 10

제 3항에 있어서, 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물이, 1,1,3,3-테트라키스(메르캅토메틸티오)프로판인 것을 특징으로 하는 고굴절률렌즈용 중합성 조성물.

청구항 11

제 3항에 있어서, 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물이, 1,1,2,2-테트라키스(메르캅토메틸티오)에탄인 것을 특징으로 하는 고굴절률렌즈용 중합성 조성물.

청구항 12

제 3항에 있어서, 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물이, 1,2,7-트리메르캅토-4,6-디티아헵탄인 것을 특징으로 하는 고굴절률렌즈용 중합성 조성물.

청구항 13

제 3항에 있어서, 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물이, 1,2,9-트리메르캅토-4,6,8-트리티아노난인 것을 특징으로 하는 고굴절률렌즈용 중합성 조성물.

청구항 14

제 1항에 있어서, 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 분자내에 지닌 화합물의 적어도 1종이, 분자내에 1개이상의 이소시아네이트기 또는 이소티오시아네이트기를 지닌 화합물인 것을 특징으로 하는 고굴절률렌즈용 중합성 조성물.

청구항 15

제 1항에 있어서, 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 분자내에 지닌 화합물의 적어도 1종이, 분자내에 1개이상의 에폭시기 또는 에피술피드기를 지닌 화합물인 것을 특징으로 하는 고굴절률렌즈용 중합성 조성물.

청구항 16

제 1항에 있어서, 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 분자내에 지닌 화합물의 적어도 1종이, 메르캅토기와 반응가능한 불포화결합을 1개이상 지닌 화합물인 것을 특징으로 하는 고굴절률렌즈용 중합성 조성물.

청구항 17

제 1항 내지 제 16항중 어느 한 항에 기재된 중합성 조성물을 중합해서 제조한 것을 특징으로 하는 수지.

청구항 18

제 17항에 기재된 수지로 이루어진 것을 특징으로 하는 광학소자.

청구항 19

제 18항에 기재된 광학소자로 이루어진 것을 특징으로 하는 렌즈.

청구항 20

제 17항에 있어서, 굴절률(nd)이 1.67이상인 것을 특징으로 하는 수지.

청구항 21

하기 일반식(1):



(식중, R은 방향족기를 제외한 유기잔기이고, n은 1이상의 정수임)로 표시되는, 분자내에 2개이상의 메르캅토기를 지닌 것을 특징으로 하는 폴리티올화합물.

청구항 22

제 21항에 있어서, 상기 일반식(1)중의 R이, 지방족기, 지환족기, 헤테로고리기, 또는, 사슬중에 황원자를 함유하는 지방족기, 지환족기 및 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 유기잔기인 것을 특징으로 하는 폴리티올화합물.

청구항 23

제 22항에 있어서, 상기 일반식(1)중의 R이, 직사슬형상의 유기잔기인 것을 특징으로 하는 폴리티올화합물.

청구항 24

제 23항에 있어서, 상기 일반식(1)중의 R이, 술피드결합 또는 폴리술피드결합을 지닌 직사슬형상의 유기잔기인 것을 특징으로 하는 폴리티올화합물.

청구항 25

제 22항에 있어서, 상기 일반식(1)중의 R이, 분기형 유기잔기인 것을 특징으로 하는 폴리티올화합물.

청구항 26

제 25항에 있어서, 상기 일반식(1)중의 R이, 술피드결합 또는 폴리술피드결합을 지닌 직사슬형상의 유기잔기인 것을 특징으로 하는 폴리티올화합물.

청구항 27

제 22항에 있어서, 상기 일반식(1)중의 R이, 고리식 유기잔기인 것을 특징으로 하는 폴리티올화합물.

청구항 28

제 27항에 있어서, 상기 일반식(1)중의 R¹이, 술폰드결합 또는 폴리술폰드결합을 지닌 고리식 유기잔기인 것을 특징으로 하는 폴리티올화합물.

청구항 29

제 21항에 있어서, 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물이, 분자내에 1개이상의 디티오아세탈골격을 지니는 동시에, 분자내에 합계 2개이상의 메르캅토기를 지닌 폴리티올화합물인 것을 특징으로 하는 폴리티올화합물.

청구항 30

제 23항에 있어서, 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물이, 1,1,3,3-테트라키스(메르캅토메틸티오)프로판인 것을 특징으로 하는 폴리티올화합물.

청구항 31

제 23항에 있어서, 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물이, 1,1,2,2-테트라키스(메르캅토메틸티오)에탄인 것을 특징으로 하는 폴리티올화합물.

청구항 32

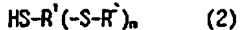
제 23항에 있어서, 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물이, 1,2,7-트리메르캅토-4,6-디티아헵탄인 것을 특징으로 하는 폴리티올화합물.

청구항 33

제 23항에 있어서, 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물이, 1,2,9-트리메르캅토-4,6,8-트리티아노난인 것을 특징으로 하는 폴리티올화합물.

청구항 34

하기 일반식(2):



(식중, n은 10이상의 정수이고; R¹은 방향족 유기잔기, 지방족 유기잔기, 지환식 유기잔기 혹은 헤테로고리식 유기잔기, 또는 사슬중에 방향고리 혹은 황원자를 지닌 지방족 유기잔기, 지환식 유기잔기 혹은 헤테로고리식 유기잔기이고; R¹은 보호기임)로 표시되는 화합물과, 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 지닌 화합물을 반응시킨 후, -S-R¹을 -SH로 변환시키는 공정을 구비한 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

청구항 35

제 34항에 있어서, 상기 일반식(2)중의 R¹이, 직사슬형상의 지방족 유기잔기인 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

청구항 36

제 35항에 있어서, 상기 일반식(2)중의 R¹이, 메틸렌기인 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

청구항 37

제 35항에 있어서, 상기 일반식(2)중의 R¹이, 사슬중에 술폰드결합, 폴리술폰드결합 또는 방향고리를 지닌 직사슬형상의 지방족 유기잔기인 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

청구항 38

제 34항에 있어서, 상기 일반식(2)중의 R¹이, 분기형상의 지방족 유기잔기인 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

청구항 39

제 38항에 있어서, 상기 일반식(2)중의 R¹이, 사슬중에 술폰드결합, 폴리술폰드결합 또는 방향고리를 지닌 분기형상의 지방족 유기잔기인 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

청구항 40

제 34항에 있어서, 상기 일반식(2)중의 R¹이, 지환식 유기잔기인 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

청구항 41

제 40항에 있어서, 상기 일반식(2)중의 R¹이, 사슬중에 술폰드결합, 폴리술폰드결합 또는 방향고리를 지닌 지환식 유기잔기인 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

청구항 42

제 34항에 있어서, 상기 일반식(2)중의 R'이, 방향족 잔기인 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

청구항 43

제 34항에 있어서, 상기 일반식(2)중의 -S-R'가 티오에스테르기인 화합물과, 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 지닌 화합물을 반응시킨 후, 그 생성물을 가수분해 및 알칼분해시키는 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

청구항 44

제 34항에 있어서, 상기 일반식(2)중의 -S-R'가 티오우레탄기인 화합물과, 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 지닌 화합물을 반응시킨 후, 그 생성물을 가수분해 및 알칼분해시키는 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

청구항 45

제 34항에 있어서, 상기 일반식(2)중의 -S-R'가 디설피드기인 화합물과, 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 지닌 화합물을 반응시킨 후, 그 생성물을 가수분해 및 알칼분해시키는 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

청구항 46

제 34항에 있어서, 상기 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 지닌 화합물이, 메르캅토기와의 반응후, 디티오아세탈구조를 형성할 수 있는 아세탈, 케톤 또는 알데하이드인 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

청구항 47

제 34항에 있어서, 상기 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 지닌 화합물이, (티오)에폭시화합물인 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

청구항 48

제 34항에 있어서, 상기 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 지닌 화합물이, 메르캅토기와 반응가능한 불포화결합을 지닌 화합물인 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

청구항 49

제 34항에 있어서, 상기 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 지닌 화합물이, 이소(티오)시아네이트화합물인 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

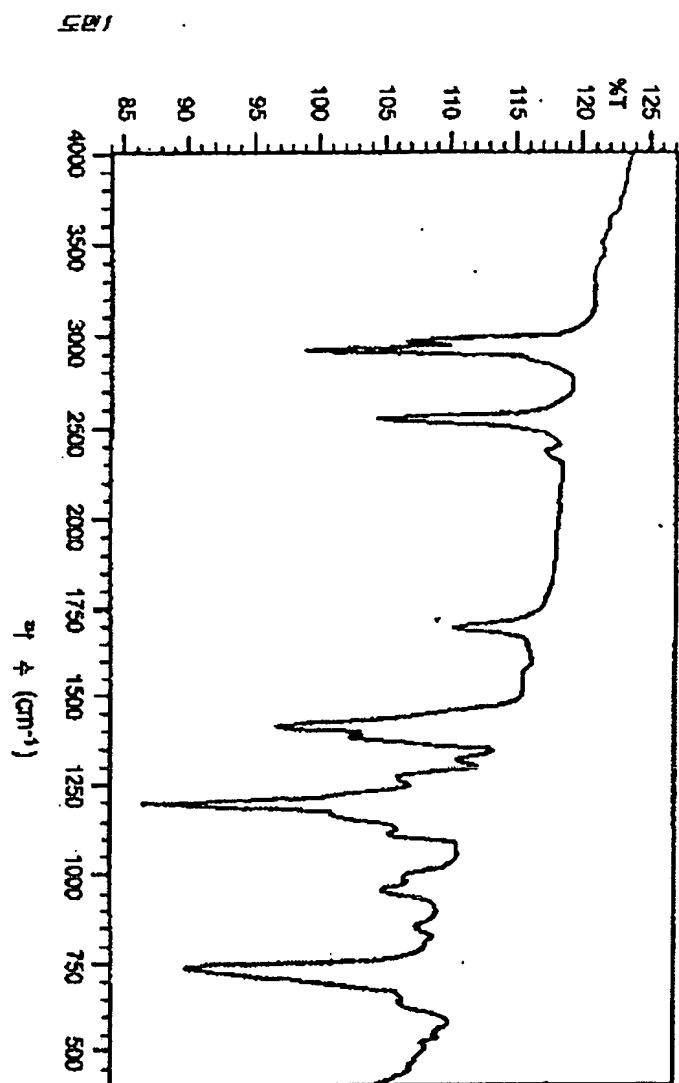
청구항 50

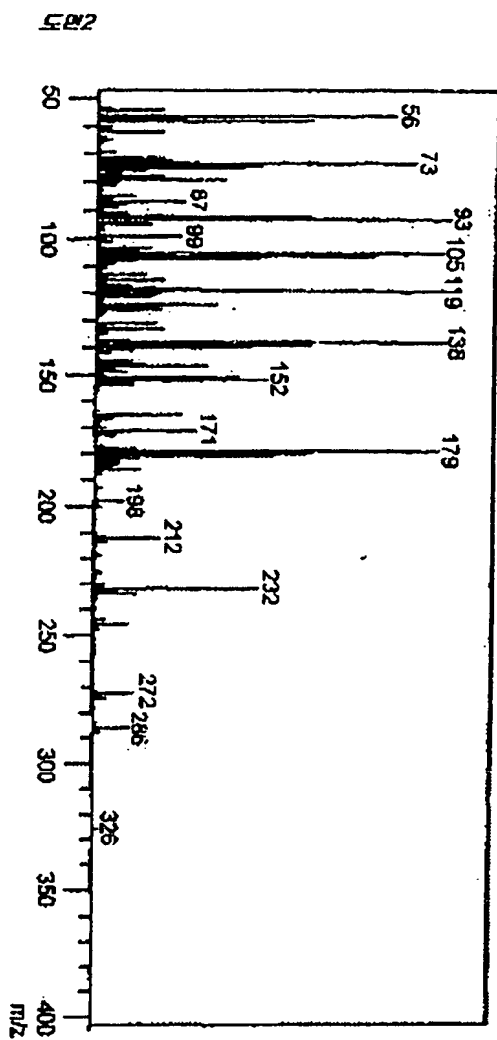
제 34항에 있어서, 상기 메르캅토기와 반응가능한 작용기를 지닌 화합물이, 산화에 의해 디설피드결합을 형성할 수 있는 티올화합물인 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

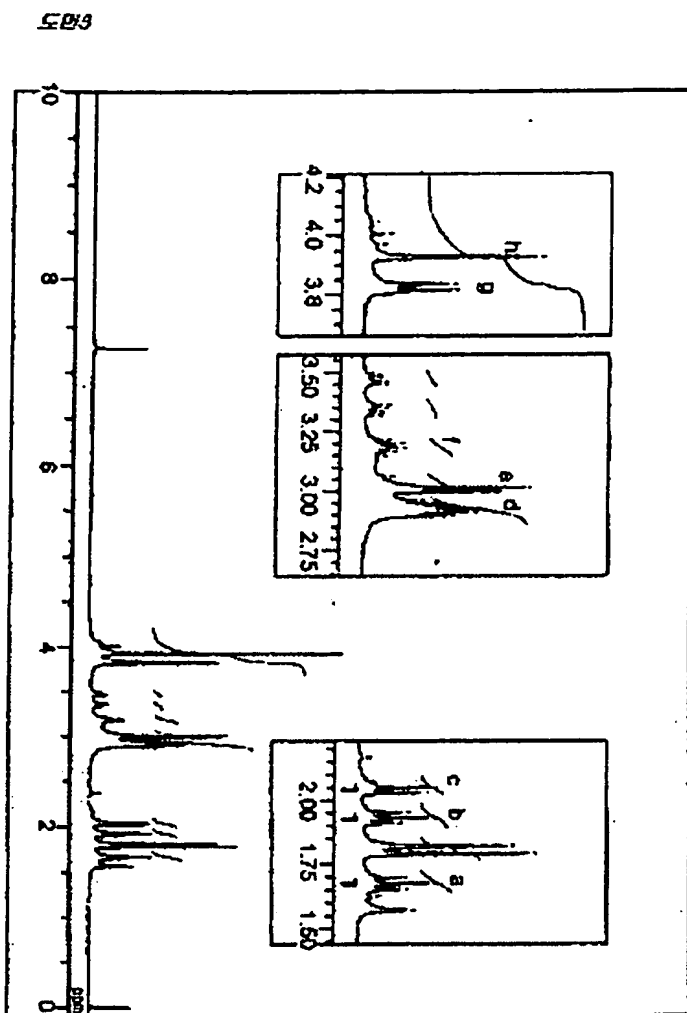
청구항 51

제 34항에 있어서, 상기 티올화합물이, 분자내에 2개이상의 메르캅토기를 지닌 폴리티올화합물인 것을 특징으로 하는 티올화합물의 제조방법.

도면







도 4

